



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

- + *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.
- + *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.
- + *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.
- + *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

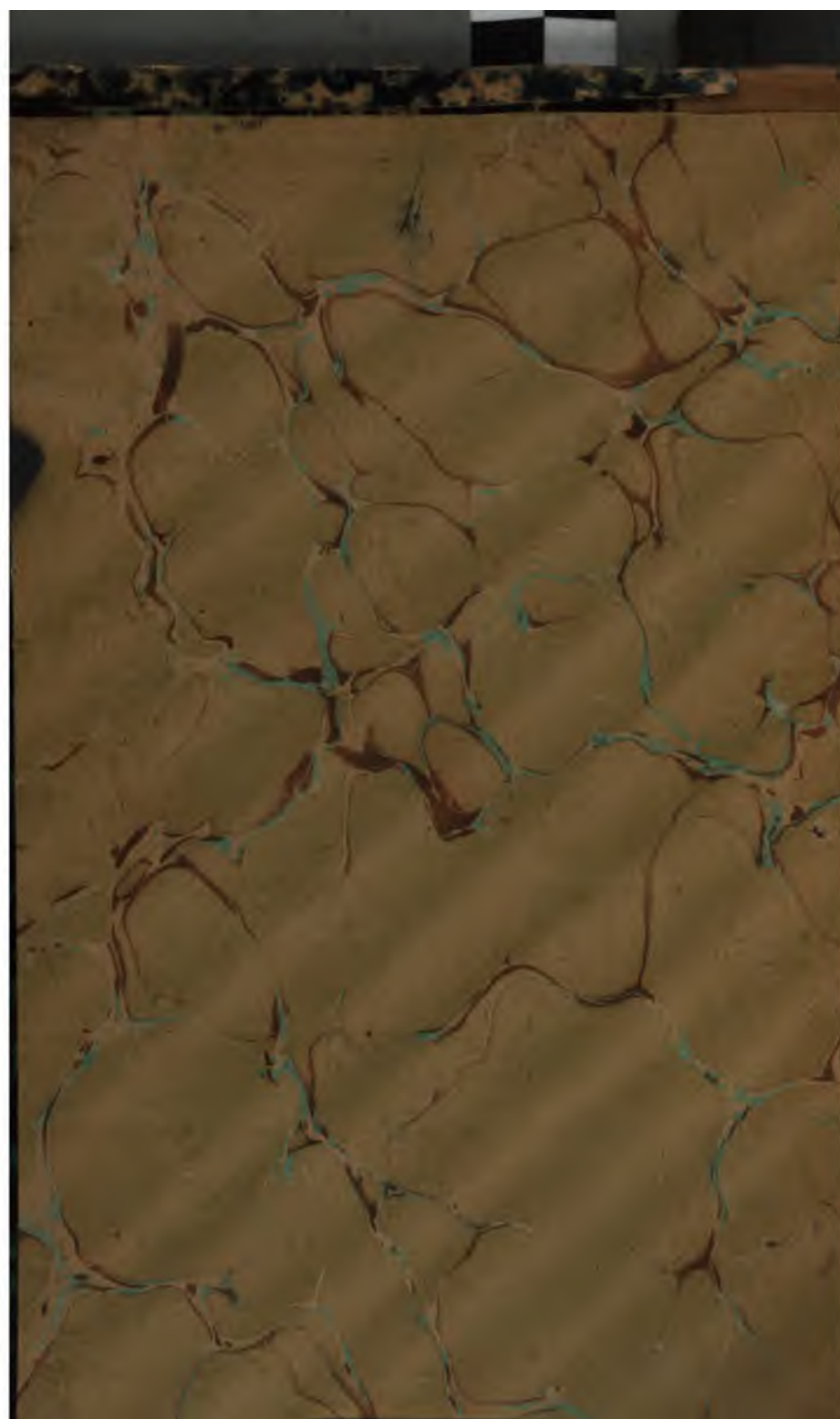
À propos du service Google Recherche de Livres

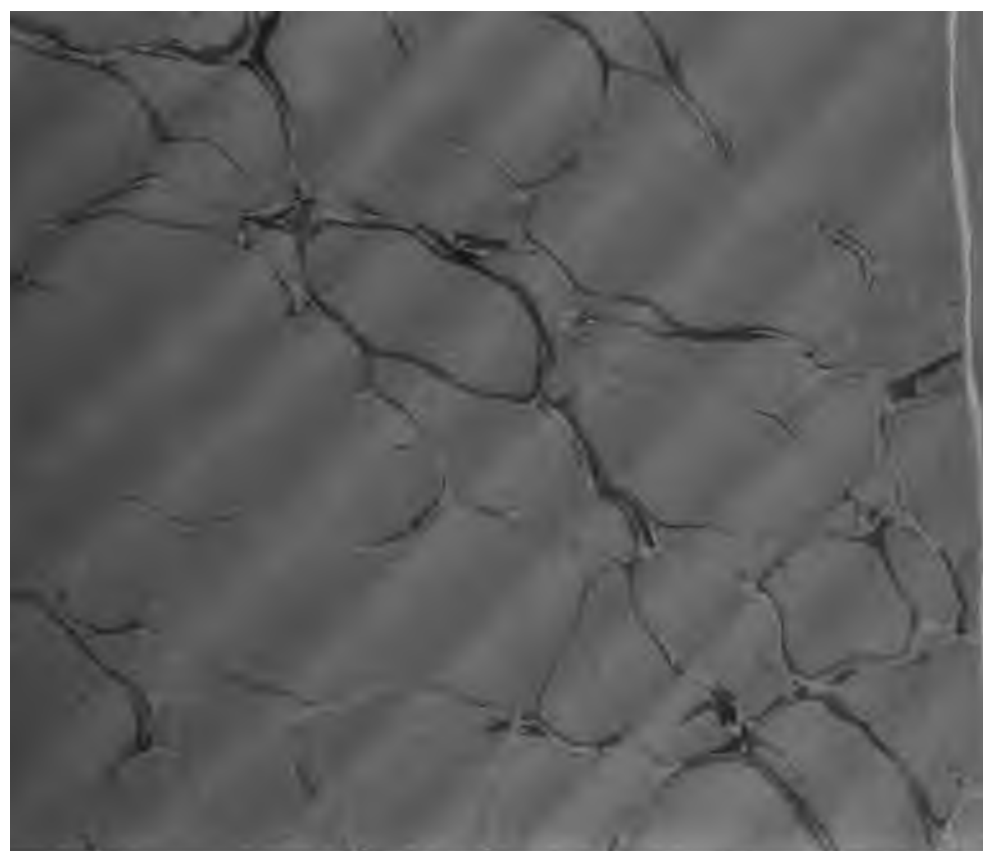
En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse <http://books.google.com>

Stanford University Libraries



3 6105 003 355 182





1. 2. 3. 4. 5. 6. 7. 8. 9. 10. 11. 12. 13. 14. 15. 16. 17. 18. 19. 20. 21. 22. 23. 24. 25. 26. 27. 28. 29. 30. 31. 32. 33. 34. 35. 36. 37. 38. 39. 40. 41. 42. 43. 44. 45. 46. 47. 48. 49. 50. 51. 52. 53. 54. 55. 56. 57. 58. 59. 60. 61. 62. 63. 64. 65. 66. 67. 68. 69. 70. 71. 72. 73. 74. 75. 76. 77. 78. 79. 80. 81. 82. 83. 84. 85. 86. 87. 88. 89. 90. 91. 92. 93. 94. 95. 96. 97. 98. 99. 100.

1841

1841



BULLETIN
DE LA
SOCIÉTÉ CHIMIQUE

Paris. — Imp. PAUL DUPONT, 4, rue du Bouloi (Cl.) 75.4.95.

BULLETIN
DE LA
SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

COMPRENANT
LE PROCÈS-VERBAL DES SÉANCES, LES MÉMOIRES
PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ
L'ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE
PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER
LA REVUE DES BREVETS, ETC.

COMITÉ DE RÉDACTION :
MM. P. ADAM, G. DE BECHI, PH. DE CLERMONT,
FERNBACH, CH. FRIEDEL, E. GRIMAU, ROCQUES, SCHÜTZENBERGER,
TH. SCHNEIDER, C. VINCENT, ED. WILLM.

COLLABORATEURS :
MM. AUGER, L. BOURGEOIS, L. ROUVEAULT, A. RUISINE,
P. BUISINE, R. CAMBIER, M. DELACRE, A. DESGREZ, J. DUPONT, CH. CLOEZ,
E. EHRLICH, LESPIEAU, F. REVERDIN, O. SAINT-PIERRE, L. SIMON.

Secrétaire de la Rédaction : M. BÉHAL.

ANNÉE 1894
TROISIÈME SÉRIE. — TOME XI.

PARIS
G. MASSON, ÉDITEUR
LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, Boulevard Saint-Germain, en face de l'École de Médecine

1894

LELAND STAMP

UNIVERSITY

a.39025

SIGNATURES DES REDACTEURS DU BULLETIN.

MAR 5 1900

| | | | |
|-------------------|----------|----------------------|----------|
| MM. P. ADAM..... | P. A. | MM. A. FERNBACH..... | A. FB. |
| V. AUGER..... | V. A. | P. FREUNDLER..... | F. F. |
| G. DE BECHI..... | G. DE B. | CH. FRIEDEL..... | CH. F. |
| L. BOURGEOIS..... | L. B. | PH. GUYE..... | PH. G. |
| L. BOUVEAULT..... | L. BV. | E. GRIMAU..... | E. GR. |
| A. BUISINE..... | A. B. | LESPIEAU..... | L. |
| E. BUCKER..... | E. B. | F. REVERDIN..... | F. R. |
| R. CAMBIER..... | R. C. | X. ROCQUES..... | X. R. |
| CH. CLOEZ..... | CH. C. | O. SAINT-PIERRE.. | O. S. P. |
| M. DELACRE..... | M. D. | TH. SCHNEIDER..... | T. S. |
| A. DESGREZ..... | A. D. | L. SIMON..... | L. S. |
| J. DUPONT..... | J. D. | C. TORTTEL..... | C. T. |
| EHRMANN..... | E. | ED. WILLM..... | ED. W. |
| P. ELIACHEFF..... | P. E. | | |

ABRÉVIATIONS ADOPTÉES DANS LE BULLETIN.

| | |
|---|----------------------------|
| Comptes rendus de l'Académie des sciences..... | C. R. |
| Annales de Chimie et de Physique..... | Ann. Chim. Phys. |
| Journal de Pharmacie et de Chimie..... | Journ. de Ph. et de Ch. |
| Bulletin de la Société française de minéralogie..... | Bull. Soc. min. |
| Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas..... | R. tr. ch. P.-B. |
| Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft..... | D. ch. G. |
| Annalen der Chemie und Pharmacie..... | Lieb. Ann. Ch. |
| Monatshefte für Chemie..... | Mon. f. Ch. |
| Journal für praktische Chemie..... | Journ. f. prakt. Ch. |
| Journal de la Société physico-chimique russe..... | Journ. Soc. phys. chim. R. |
| Zeitschrift für physiologische Chemie..... | Zeit. phys. Ch. |
| Zeitschrift für analytische Chemie..... | Zeit. anal. Ch. |
| Archiv der Pharmacie..... | Arch. d. Pharm. |
| Archives néerlandaises..... | Arch. néerl. |
| Dinglers polytechnisches Journal..... | Ding. J. |
| Groth's Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie..... | Z. f. Kr. |
| Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Palaeontologie..... | N. J. f. Min. |
| Tschermak's mineralogische und petrographische Mittheilungen..... | Tsch. min. Mitt. |
| Chemische Industrie..... | Chem. Ind. |
| Journal of chemical Society..... | Chem. Soc. |
| Chemical News..... | Chem. News. |
| American chemical Journal..... | Am. chem. Journ. |
| American Journal of science..... | Am. J. of sc. |
| Society of chemical Industry..... | Soc. chem. Ind. |
| Gazzetta chimica italiana..... | Gazz. chim. ital |

LISTE DES MEMBRES
DE LA
SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

ROCIETE CHIMIQUE DE PARIS

LISTE DES MEMBRES

COMPOSITION DU BUREAU

POUR L'ANNÉE 1894.

Président :

M. SCHEURER-KESTNER

Vice-Présidents :

**MM. MAQUENNE.
ENGEL.**

**MM. MOISSAN.
WYROUBOFF.**

Secrétaires :

Vice-Secrétaires :

**MM. RÉHAL.
VERNEUM.**

**MM. LINDET.
BIGOT.**

Treasury :

Archiviste :

M. PETIT.

M. Ch. CLOEZ.

Membres du Conseil :

**MM. A. GAUTIER.
LAUTH.
SUILLIOT.
BÉCHAMP.
LE BEL.
ANDRÉ.**

**MM. TANRET.
RIBAN.
FRIEDEL.
SCHUTZENBERGER.
A. COMBES.
HANRIOT.**

Membres du Conseil non résidents :

MM. PÉCHINEY, BUISINE, HALLER, BARBIER.

LISTE ALPHABÉTIQUE

DES

MEMBRES DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE PARIS.

(1894)

Siège de la Société : Rue de Rennes, 44.

(HÔTEL DE LA SOCIÉTÉ D'ENCOURAGEMENT.)

MEMBRES DONATEURS (1)

| Date
de
l'admission. | | |
|----------------------------|---|----------|
| 1868. | Silva (R. D.), a légué à la Société chimique sa bibliothèque et tous ses biens. | |
| 1889. | Alvergnyat, 10, rue de la Sorbonne | 1 part. |
| 1880. | Armet-de-Lisle, manufacturier, 18, rue Malher | 1 — |
| 1880. | Chambre syndicale des produits chimiques, place des Vosges, 9. | — |
| 1880. | Compagnie des chemins de fer du Midi, 54, boulevard Haussmann | 2 parts. |
| | Compagnie des forges de Châtillon et de Commentry, 19, rue de La Rochefoucauld. | — |
| 1880. | Compagnie de Saint-Gobain, 18, rue Bergère | 1 part. |
| 1880. | Compagnie des salins du Midi, 84, rue de la Victoire | — |
| 1880. | Dalsace, manufacturier, 6, rue Rougemont | — |
| 1880. | Desmazures, manufacturier, 47, rue de Berlin | — |
| 1880. | Dollfus (Eugène), à Mulhouse (Alsace) | — |
| 1880. | Eichthal (A. d'), banquier, 42, rue des Mathurins. | — |
| 1887. | Fontaine, 18, rue Monsieur-le-Prince, à Paris | — |
| 1880. | Gibert, de la maison Armet-de-Lisle, 18, rue Malher. | — |
| 1880. | Grenet, de la maison Armet-de-Lisle, 11, rue Portalis. | — |
| 1880. | Guimet, manufacturier, à Fleurieux-sur-Saône (Rhône). | — |
| 1880. | Gunzburg (baron Horace de), 7, rue de Tilsitt | — |

(1) Sont membres donateurs de la Société chimique, toutes les personnes qui souscrivent une ou plusieurs parts de mille francs. Les membres donateurs jouissent à perpétuité de tous les avantages assurés aux membres titulaires.

MEMBRES DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

| Date de l'admission. | | |
|----------------------|--|------|
| 1880. | Hachette, libraire-éditeur, 70, boulevard Saint-Germain (décédé). | |
| 1881. | Hentsch, Lutscher et C ^{ie} , banquiers, 20, rue Le Peletier. | |
| 1882. | Holtzer (Marcel), 19, rue de la Faisanderie, Paris. | |
| 1880. | Kuhlmann (Frédéric), manufacturier à Lille (Nord) (décédé). | |
| 1880. | Masson (Georges), libraire-éditeur, 120, boulevard Germain. | |
| 1880. | Menier, manufacturier, député de Seine-et-Oise, 5, rue Van-Dyck (décédé). | |
| 1880. | Pechiney et C ^{ie} , manufacturiers à Salindres (Gard). | |
| 1880. | Poirrier, sénateur, manufacturier à Saint-Denis, 105, rue Lafayette. | 5 pa |
| 1887. | Poulenc frères, manufacturiers, 92, rue Vicille-du-Temple. | 1 pa |
| 1881. | Rigaut et Chapoteau, 8, rue Vivienne. | |
| 1881. | Schaeffer (Gustave), manufacturier à Dornach (Alsace). | — |
| 1880. | Solvay et C ^{ie} , manufacturiers, 34, rue du Prince-Royal, à Bruxelles (Belgique). | — |
| 1875. | Sailliot (H.), président de la Chambre syndicale des produits chimiques, 21, rue Sainte-Croix-de-la-Bretonnerie. | — |

SOUSCRIPTEURS ANNUELS A LA SECTION INDUSTRIELLE

- 1888. Adrian, rue de la Perle, 11.
- Arnavon (Honoré), à Marquille (Bouches-du-Rhône).
- 1876. Barruel, rue d'Alleray, 70.
- 1888. Billaudot, à Bellevue (Seine-et-Oise).
- 1889. Bollorée-Schnée, vernis, rue des Filles-du-Calvaire, 19.
- 1888. Bonnard (de), rue Lafayette, 180.
- 1889. Bourgeois (Joseph), manufacturier, rue du Caire, 31.
- Chalmel (G.), avenue Daumesnil, 32.
- 1889. Claudon (G.), distillateur, à Densin (Nord).
- 1880. Compagnie de Saint-Gobain, rue Sainte-Cécile, 9.
- 1888. Daguin et C^{ie}, rue de Château-London, 44.
- 1888. Dehaynin, rue de Rivoli, 224.
- 1880. Delval et Pascalis, produits chimiques, rue Chapon, 5.
- 1888. Deutsch, avenue de Messine, 14.
- 1889. Dubois (Ch.), produits chimiques, Chemin de Montalivet, à Marquise (Bouches-du-Rhône).
- 1889. Duperron, pharmacien, rue des Rosiers, 3 ter.
- 1880. Expert-Besançon, rue du Château-des-Rentiers, 187.
- 1888. Gatine, rue des Rosiers, 23.
- 1888. Gillet (E), rue Payenne, 3.
- 1888. Hatton, rue de la République, 38, à Montreuil-sous-Bois (Seine).
- 1888. Joulié, rue du Faubourg-Saint-Denis, 191.

Date
de
l'admission.

1889. **Kock (J.-J.)**, Compagnie de la couleur d'Aniline, au Tremblay, près Creil (Oise).
1888. **Kolb** (Etablissement Kuhlmann), à Lille (Nord).
1889. **Lesieur (G.)**, maison Desmarais, frères, rue de Londres, 29.
1888. **Levainville et Rambaud**, rue du Parc-Royal, 16.
1888. **Lorilleux**, rue Suger, 16.
1889. **Mallet (P.)**, manufacturier, 20, rue de Paradis.
- Manufacture B. Grimes**, rue Sainte, 21, à Marseille.
1888. **Marquet de Vasselot**, rue Vieille-du-Temple, 15.
- Michaud (J.) Fils frères**, à Aubervilliers (Seine).
1880. **Péchiney et C^{ie}**, à Alais (Gard).
- Périer**, quai d'Issy, 21, à Issy-sur-Seine.
1889. **Pilon frères**, et **Buffet**, manufacturiers, à Chantenay, près Nantes (Loire-Inférieure).
1880. **Poirrier**, avenue de Messine, 10.
1887. **Poulenc (Gaston)**, rue Vieille-du-Temple, 92.
1889. **Ringaud, Meyer et C^{ie}**, couleurs, rue Grange-aux-Belles, 33.
1889. **Roques (M.)**, produits chimiques, rue Sainte-Croix-de-la-Bretonnerie, 36.
1864. **Scheurer-Kestner**, sénateur, 8, rue Pierre-Charron.
- Société anonyme de Produits chimiques (Etablissements Malétra)**, rue de Rivoli, 140.
- Société anonyme de Produits chimiques de Saint-Denis**, rue Taibout, 52.
1880. **Solvay et C^{ie}**, rue Pavée-au-Maraais, 24.
1875. **Suilliot**, rue Sainte-Croix-de-la-Bretonnerie, 21.
1888. **Taillandier**, Porte de Sannois, à Argenteuil (Seine-et-Oise).
1889. **Tugot frères**, couleurs et vernis, rue du Renard, 5.
1888. **Vée**, rue Vieille-du-Temple, 24.

SOCIÉTAIRES DE LA SECTION INDUSTRIELLE

1889. **Aulagne (E.)**, pharmacien, rue de la République, 47, à Saint-Etienne (Loire).
1888. **Blot (Ernest)**, rue Beaumarchais, 63, à Montreuil-sous-Bois (Seine).
1889. **Bourgeois jeune et C^{ie}**, manufacturiers, à Ivry-sur-Seine (Seine.)
1888. **Cabanes**, chimiste, maison Sordes, Huillard et C^{ie}, à Suresnes (Seine).
- Chassaing**, avenue Victoria, 6.
1889. **Coux (J. De la)**, rue de Bretagne, 8, à Asnières.
- Delaux (A.)**, rue de Constantinople, 7, à Asnières.
1888. **Delizy fils**, rue de Paris, 95, à Pantin (Seine).
1889. **Dubosc et Suber**, passage Duranton, 17.
1888. **Finot**, chimiste de la Borax Company, à Maisons-Laffitte (Seine-et-Oise).

MEMBRES DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

7

Date
de
l'admission.

- Fruneau (E.), rue du Chapeau-Rouge, 13, à Nantes (Loire-Inf.).
 1887. Gigodot et Laprêvoté, rue de Béarn, 3, à Lyon.
 Jourdin, boulevard de Belleville, 3.
 1889. Leroy (V^e Ch.), rue Montmartre, 70.
 Lombard (E.), rue Grignon, 32, Marseille (Bouches-du-Rhône).
 Ménétrel et C^{ie} (Alfred), à Maizières, par Chevillon (Haut-Rhin).
 Mourrut et C^{ie} (H.).
 Renault (Ed.), rue Sévigné, 29.
 1889. Roudel, frères et Genestout, produits chimiques, à Bordeaux.
 1889. Rouhier (A.), rue Amelot, 9.
 1886. Rousseau (P.), chimie, rue Soufflot, 17.
 Société anonyme de produits chimiques d'Haumont, à Haumont (Nord).
 Thévenot, pharmacien, à Dijon (Côte-d'Or).
 Weeger (Alexandre), rue Saint-Martin, 322.

SOUSCRIPTEURS PERPÉTUELS (1)

1873. Ador (Émile), 9, rue du Stand, à Genève (Suisse).
 1881. André (Gustave), 22, rue du Regard, Paris.
 1883. Arata (le Dr Pedro N.), directeur de la oficina química y profesor de química à la Faculté de Médecine de Buenos-Ayres, 2261, rue Rivadavia, à Buenos-Ayres (République Argentine).
 1860. Armand, chez M. Mellier, 17, rue Séguier, Paris.
 1884. Arth (G.), chef des travaux chimiques à la Faculté des sciences, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
 1887. Aubergier, professeur à la Faculté de Clermont-Ferrand (Puy-de-Dôme).
 1860. Bardy, 9, rue Cambon, Paris.
 1863. Baubigny, 1, rue Legoff, Paris.
 1863. Beckers, à Tuttachin (Podolie).
 1886. Béhal (A.), pharmacien en chef de l'hôpital Ricord, secrétaire général de la Société, 111, boulevard de Port-Royal.
 1886. Bert de Lamoignon, analyste-chimiste et manufacturier, aux Barbades (Antilles anglaises).
 1859. Berthelot, sénateur, membre de l'Institut, 3, rue Mazarine, Paris.
 1886. Bolton (Carrington), University Club, New-York City (États-Unis).
 1874. Bordet (Lucien), 184, boulevard Saint-Germain, Paris.
 1888. Bouchardat (Gustave), agrégé à la Faculté de médecine de Paris, 108, boulevard Saint-Germain, Paris.
 1879. Bourgeois (Léon), répétiteur à l'Ecole polytechnique, 1, rue Cardinal-Lemoine, Paris.

(1) Tout membre de la Société devient souscripteur perpétuel en versant une somme de 400 francs.

Date
de
l'admission.

1867. **Bourgoin**, directeur de la Pharmacie centrale, 47, quai de la Tour-nelle, Paris.
1858. **Caventou** (Eugène), membre de l'Académie de médecine, 11, rue des Saints-Pères, Paris.
1873. **Chandler** (C.-F.), Columbia-College, East 49th Street, 4th avenue, à New-York (États-Unis).
1873. **Chatin** (Dr Joannès), maître de conférences à la Faculté des sciences, 147, boulevard Saint-Germain, Paris.
1881. **Cloëz** (Charles), répétiteur à l'École polytechnique, 9, rue Guy-de-la-Brosse, Paris.
1878. **Colby** (Ch. de), School of mines, Columbia-College, east 49th street, 4th avenue, à New-York (États-Unis).
1871. **Coppet** (de), 41, villa Irène, rue Magnan, à Nice (Alpes-Maritimes).
1880. **Delattre** (Charles), 18, rue Visconti, Paris.
1873. **Demarçay** (E.), 75, rue de Courcelles, Paris.
1864. **Dewalque**, professeur à l'Université de Louvain (Belgique).
1867. **Dupré** (Anatole), sous-chef du laboratoire municipal, 42, rue Gay-Lussac, Paris.
1879. **Fauconnier** (Ad.), professeur agrégé de la Faculté de Médecine, 36, boulevard des Invalides, Paris.
1859. **Friedel** (Ch.), membre de l'Institut, 9, rue Michelet, Paris.
1862. **Gal** (H.), professeur à l'École polytechnique, 22, rue Gay-Lussac, Paris.
1894. **Gascard**, professeur à l'École de médecine, 14, rue Alsacé-Lorraine, à Rouen.
1880. **Gayon** (O.), professeur à la Faculté des sciences, directeur de la Station agronomique, 41, rue Permentade, Bordeaux (Gironde).
1890. **Genth** (F.-A.), professeur à l'Université 705, North 40th Street, Philadelphie (États-Unis).
1884. **Gernez** (D.), maître de conférences à l'École normale supérieure, 18, rue Saint-Sulpice, Paris.
1873. **Gillet** (Fr.), manufacturier, à Izieux, par Saint-Chamond (Loire).
1879. **Girard** (Ch.), directeur du Laboratoire municipal, 7, rue du Bellay, Paris.
1833. **Godefroy** (l'abbé), 8, passage Gourdon, Paris.
1876. **Gorgeu** (Alex.), 11, rue Guénégaud, Paris.
1883. **Gramont** (A. de), licencié ès sciences physiques, au Vignal, à Pau (Basses-Pyrénées), et 81, rue de Lille, Paris.
1877. **Grawitz** (Sam.), 19, boulevard de Nogent, à Fontenay-sous-Bois (Seine).
1881. **Grisson** (Charles), fabricant de produits chimiques, 20, rue des Fossés-Saint-Jacques, Paris.
1876. **Grosheintz** (Henri), maison Scheurer-Rott et C^{ie}, à Thann (Alsace).
1878. **Groves** (Charles-E.), secrétaire de l'Institut chimique de Londres, 352, Kennington Road, à Londres, S. E. (Angleterre).
1879. **Guerlain** (Aimé), 15, rue de la Paix, Paris.
1879. **Guerlain** (Gabriel), 19, rue Legendre, Paris.
1893. **Guerlain** (Jacques), 19, rue Legendre, Paris.
1862. **Guignet**, directeur des teintures à la manufacture des Gobelins, 42, avenue des Gobelins, Paris.

MEMBRES DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Date
de
l'admission.

- 1859. **Guillaumet**, 27, quai National, à Suresnes (Seine).
- 1876. **Haller**, professeur à la Faculté des sciences, 7, rue de la
à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
- 1887. **Hallopeau**, 124, boulevard Magenta, Paris.
- 1873. **Hanriot** (Maurice), professeur agrégé à la Faculté de médecine,
4, rue Monsieur-le-Prince, Paris.
- 1862. **Henry** (Louis), professeur à l'Université de Louvain (Belgique).
- 1877. **Houdard**, négociant en vins, 7, avenue de la République, Paris.
- 1881. **Jayne**, 931, North Broad Street, à Philadelphie (États-Unis).
- 1859. **Jungfleisch** (Émile), professeur à l'École supérieure de pharmacie,
38, rue des Ecoles, Paris.
- 1891. **Knieder** (X.), administrateur délégué des établissements Malétra,
Petit-Quevilly (Seine-Inférieure).
- 1869. **Lalande** (F. de), 106, boulevard Saint-Germain, Paris.
- 1860. **Lauth** (Ch.), 36, rue d'Assas, Paris.
- 1869. **Le Bel** (Achille), 25, rue Franklin, Paris.
- 1866. **Lecoq de Boisbaudran**, correspondant de l'Institut, à Cognac (Cha-
rente), 36, rue de Prony, à Paris.
- 1869. **Lieben** (Ad.), professeur à l'Université de Vienne (Autriche).
- 1884. **Leidie**, pharmacien en chef de l'hôpital Necker, 151, rue de Sévres,
Paris.
- 1885. **Martin** (Louis de), à Montrabech, par Lesignan (Aude).
- 1864. **Maumené** (E.), 91, avenue de Villiers, Paris.
- 1870. **Micé**, recteur de l'Académie de Clermont-Ferrand (Puy-de-Dôme).
- 1887. **Michel** (Léopold), 128, avenue de Neuilly, Neuilly (Seine).
- 1880. **Morley** (Forster), directeur du laboratoire de chimie, à University
College, 47, Broadhurst Gardens South Hampstead, à Londres,
N. W. (Angleterre).
- 1886. **Murray**, professeur à la Faculté de médecine, à Buenos-Ayres
(République Argentine).
- 1875. **Nœlting** (Ern.), directeur de l'École municipale de chimie indus-
trielle, à Mulhouse (Alsace).
- 1879. **Norton** (Thomas-Herbert), professeur de chimie à l'Université de
Cincinnati, Ohio (U. S. A.).
- 1884. **Osmond**, 83, boulevard de Courcelles, Paris.
- 1872. **Pabst** (Albert), chimiste, 12, avenue Stinville, à Charenton (Seine).
- 1860. **Petit** (A.), 8, rue Favart, Paris.
- 1874. **Poorter de Wilde** (E. de), 1, boulevard Lousberg, à Gand (Bel-
gique).
- 1878. **Rémont** (Albert), villa Bellevue, à Putaux (Seine).
- 1889. **Richards**, office of internal Revenue Treasury, department Washing-
ton D. C. (États-Unis).
- 1875. **Richet** (Ch.), professeur à la Faculté de médecine, 15, rue de l'Uni-
versité, Paris.
- 1869. **Rigout** (A.), docteur en médecine, 10, rue Gay-Lussac, Paris.
- 1871. **Risler** (Eugène), directeur de l'Institut agronomique, 103 bis, rue
de Rennes, Paris.
- 1887. **Robin** (A.), professeur agrégé à la Faculté de médecine, membre de
l'Académie de médecine, 4, rue de Saint-Petersbourg, Paris.

Date
de
l'admission.

1864. Roussillo, 40, rue Truffaut, Paris.
 1879. Sabatier (Paul), professeur de chimie à la Faculté des sciences, 4, allée des Zéphirs, à Toulouse (Haute-Garonne).
 1863. Salet (G.), maître de conférences à la Faculté des sciences, 120, boulevard Saint-Germain, Paris.
 1888. Scheurer (Albert), à Thann (Alsace).
 1884. Scheurer-Kestner, sénateur, 8, rue Pierre-Charron, Paris.
 1880. Tanret, 14, rue d'Alger, Paris.
 1858. Vée, 24, rue Vieille-du-Temple, Paris.
 1859. Vigier (Pierre), pharmacien, 70, rue du Bac, Paris.
 1879. Villiers (A.), agrégé à l'École de Pharmacie, 30, avenue de l'Observatoire, Paris.
 1876. Walter (Dr Elwyn), Mines, Columbia-College, New-York (États-Unis).
 1833. Willm (Ed.), professeur à la Faculté des sciences de Lille, 82, boulevard Montparnasse, Paris.
 1877. Wilton (Francis-Georges), ingénieur à Caylus (Tarn-et-Garonne).

MEMBRES RÉSIDANTS

1880. Adam (Paul), 1, rue de Narbonne, Paris.
 1886. Adet (Constant), 140, rue Lafayette, Paris.
 1888. Adrian (L.-Alphonse), 11, rue de la Perle, Paris.
 1883. Allain Lecanu, 36, quai de Béthune, Paris.
 1888. Armengaud aîné, ingénieur civil, 21, boulevard Poissonnière, Paris.
 1886. Arnaud, professeur au Muséum, 63, rue de Buffon, Paris.
 1875. Aubin, directeur au Laboratoire des Agriculteurs de France, 12, rue Pernelle, Paris.
 1888. Auger (V.), 12, place Thiers, à Saint-Denis (Seine).
 1884. Bailhache, 6, rue du Vieux-Versailles, à Versailles (Seine-et-Oise).
 1894. Barbier, 19, rue Louis-le-Grand, Paris.
 1876. Barruel (Paul), industriel, 70, rue d'Alleray, Paris-Vaugirard.
 1886. Barruel (Paul Numa) fils, 70, rue d'Alleray, Paris-Vaugirard.
 1861. Béchamp, 15, rue Vauquelin, Paris.
 1881. Bechi (Guido de), administrateur de la Société centrale de produits chimiques, 44, rue des Écoles, Paris.
 1889. Becquet (C.), 5, rue Jacques-Dulud, Neuilly (Seine).
 1888. Bellenger, 7, passage Louis Thuillier, à Courbevoie (Seine).
 1882. Bémont (Gustave), 21, rue Cardinal-Lemoine, Paris.
 1859. Bérard (Paul), 2, rue Casimir-Delavigne, Paris.
 1890. Berlioz (Dr), pharmacien, rue de la Vrillière, 2, Paris.

Date
de
l'admission.

1891. **Bertrand** (Gabriel), 188, boulevard Voltaire, Paris.
 1871. **Bidet**, 96, boulevard Saint-Germain, Paris.
 1886. **Bigot** (A.), École des mines (laboratoire de M. Friedel), 60, boulevard Saint-Michel, Paris.
 1892. **Blondel**, 5, rue Leverrier, Paris.
 1888. **Blot**, 63, rue Beaumarchais, à Montreuil-sous-Bois (Seine).
 1888. **Bockairy** (M.), chimiste au laboratoire municipal, 51, rue St-André-des-Arts, Paris.
 1889. **Bocquillon**, pharmacien, 2, rue Blanche, Paris.
 1886. **Boissieu** (Pierre de), 3, rue Las-Cases, Paris.
 1889. **Bolloré-Sœhnée**, vernis, 19, rue des Filles-du-Calvaire, Paris.
 1888. **Bonnard** (de), 130, rue Lafayette, Paris.
 1869. **Bouilhet**, 56, rue de Bondy, Paris.
 1889. **Bourgeois** (Joseph), manufacturier, 31, rue du Caire, Paris.
 1877. **Bréal** (Émile), 25, rue de la Collégiale, Paris.
 1892. **Brochet**, préparateur à l'École de physique et de chimie, 12, rue Mabillon, Paris.
 1889. **Brun** (Étienne), 13, rue du Château-d'Eau, Paris.
 1886. **Bullier** (L.), 94, boulevard de Port-Royal, Paris.
 1882. **Burcker** (E.), 9, rue du Val-de-Grâce, Paris.
 1892. **Bureau** (Joseph), 24, quai de Béthune, Paris.
 1888. **Cabanes**, chimiste de la maison Sordes et Huillard, à Suresnes (Seine).
 1890. **Cambier**, 65, rue Claude-Bernard, Paris.
 1868. **Carez** (Henri), 157, boulevard Haussmann, Paris.
 1873. **Carnot**, ingénieur des mines, 60, boulevard Saint-Michel, Paris.
 1883. **Chabrié** (Pierre-Camille), docteur ès-sciences, 9, avenue de Saxe, Paris.
 1881. **Chapoteau**, fabricant de produits pharmaceutiques, 14, rue des Huissiers, à Neuilly (Seine).
 1894. **Charabot** (E.), 79 bis, rue Monge.
 1891. **Chardonnet** (Comte de), 43, rue Cambon, Paris.
 1893. **Charon**, 27, rue des Boulangers, Paris.
 1892. **Charpin** (de), 53, avenue Montaigne, Paris.
 1888. **Chassevant** (Allyre), 8, rue Dauphine, Paris.
 1888. **Chastaing** (P.), professeur agrégé à l'École de pharmacie, pharmacien en chef de l'hôpital de la Pitié, 1, rue Lacépède, Paris.
 1885. **Chesel** (Louis), chimiste, 25, faubourg-du-Temple, Paris.
 1889. **Choay**, pharmacien, 77, rue des Fourneaux, Paris.
 1863. **Christoffe**, 56, rue de Bondy, Paris.
 1883. **Claudon** (Édouard), ingénieur des Arts et Manufactures, 6, boulevard Raspail, Paris.
 1858. **Clermont** (Ph. de), 8, boulevard Saint-Michel, Paris.
 1889. **Clermont** (Arthur), 10, rue de l'Abbaye, Paris.
 1894. **Cochin** (Denys), député, 53, rue de Babylone, Paris.
 1879. **Colson** (Albert), examinateur à l'École polytechnique, 95, boulevard Saint-Michel, Paris.

- Date
de
l'admission.
1883. **Combes** (Alphonse), maître de conférences à la Faculté des sciences, 14, rue du Val-de-Grâce, Paris.
1886. **Combes** (Charles), 119 *bis*, rue Notre-Dame-des-Champs, Paris.
1891. **Dardanne** (Alfred), pharmacien, 22, rue Miromesnil.
1864. **Davanne**, 82, rue des Petits-Champs, Paris.
1858. **Decaux**, 107, rue Notre-Dame-des-Champs, Paris.
1893. **Decis**, pharmacien, 55, rue du Cherche-Midi, Paris.
1893. **Decron** (Henri), 38, rue de la Chaussée-d'Antin, Paris.
1888. **Dehaynin** Félix), 244, rue de Rivoli, Paris.
1859. **Dehérain** (P.-P.), membre de l'Institut, 1, rue d'Argenson, Paris.
1874. **Delachanal**, 66, rue du Cardinal-Lemoine, Paris.
1891. **Delano** (Manuel), 12, rue Lagrange, Paris.
1885. **Delaurier**, ingénieur électricien, 77, rue Daguerre, Paris.
1888. **Delizy** fils, 95, rue de Paris, à Pantin.
1889. **Delval-Pascalis**, fabricant de produits chimiques, 5, rue Chapon, Paris.
1891. **Demont**, 77, rue Gravel, à Levallois-Perret.
1888. **Demoussy**, 10, rue Chaptal, à Levallois-Perret.
1861. **Depouilly** (Paul), 63, rue des Martyrs, Paris.
1894. **Desesquelle** (D^r), 14, rue de Beaune, Paris.
1891. **Desgrez**, interne à l'hôpital Ricord, Paris.
1893. **Despierres** (Albert), 60, rue de Vaugirard, Paris.
- Desvignes**, pharmacien, Faubourg Saint-Denis, 42, Paris.
1888. **Deutsch** (H.), 4, place des États-Unis, Paris.
1884. **Didier** (Paul), D^r ès-sciences, examinateur d'admission à l'Ecole spéciale militaire, 8, rue Gay-Lussac, Paris.
1893. **Didier** (Gaston), 69 *bis* boulevard de Courcelles, Paris.
1878. **Dietz** (Henri), 173, rue de Charenton, Paris.
1893. **Dissard**, 110, rue Broca, Paris.
1888. **Ditte**, professeur à la Faculté des sciences, 9, rue du Val-de-Grâce, Paris.
1885. **Drouin** (René), 13, avenue de l'Opéra, Paris.
1893. **Drouin** (V.), répétiteur de chimie à l'Ecole d'Alfort, à Alfort (Seine).
1889. **Dubosc frères et Subert**, fabricants de produits chimiques, 17, passage Duranton, Paris.
1889. **Duperron**, pharmacien, 3 *ter*, rue des Rosiers, Paris.
1892. **Dupont** (Justin), 112, boulevard Rochechouart, Paris.
1885. **Eichthal** (William d'), 42, rue des Mathurins, Paris.
1883. **Ehrmann** (Edouard), usine Poirrier, à Saint-Denis (Seine).
1888. **Eliacheff** (M^{me} Pauline), 27, rue du Faubourg-Saint-Jacques, Paris.
1879. **Engel**, professeur à l'Ecole centrale, 50, rue d'Assas, Paris.
1890. **Etaix** (L.), 167, rue de Rennes, Paris.
1875. **Etard** (A.), répétiteur à l'Ecole polytechnique, 15, rue Vauquelin, Paris.
1880. **Expert-Besançon**, manufacturier, 187, rue du Château-des-Rentiers, Paris.
1885. **Famel** (Pierre), pharmacien, 86, rue de la Réunion, Paris.
1880. **Fernbach** (Aug.), 25, rue Dutot (Institut Pasteur), Paris.

Date
de
l'admission.

1890. Fiévet (Gustave), 53, rue Réaumur, Paris.
 1889. Fiquet (Ed.-Raoul), 97, boulevard Arago, Paris.
 1894. Florain (Dr), 17 *bis*, rue Campagne-Première.
 Frémont, 25, boulevard de Latour-Maubourg, Paris.
 1892. Freundler, 16, rue Gay-Lussac, Paris.
 1890. Fribourg (Jules), ingénieur des arts et manufactures, fabricant de produits chimiques, 26, rue des Écoles, Paris.
 1867. Fumouze (Armand), 78, rue du Faubourg Saint-Denis, Paris.
 1890. Garnier, pharmacien, 8, rue des Francs-Bourgeois, Paris.
 1890. Garros (Félix), 3, rue de l'Abbé-de-l'Épée, Paris.
 1891. Gasselin, pharmacien en chef de l'hôpital Broca, Paris.
 1888. Gatine (G.), 23, rue des Rosiers, Paris.
 1868. Gautier (Arm.), membre de l'Institut, 10, rue de Varenne, Paris.
 1883. Gautier (Henri), 192, rue de Vaugirard, Paris.
 1887. Genvesse, 83 *bis*, rue Notre-Dame-des-Champs, Paris.
 1891. Georgeot, 8, rue Poulletier, Paris.
 1888. Gillat (Albert), 101, rue d'Aboukir, Paris.
 1888. Gillet (E.), 4, rue Payenne, Paris.
 1858. Girard (Aimé), professeur au Conservatoire des Arts et Métiers 44, boulevard Henri IV, Paris.
 1891. Girard (Alexandre), 100, rue Saint-Lazare, Paris.
 1894. Girard, chimiste au chemin de fer de l'Est, 7, rue Lacépède, Paris.
 1891. Glaize, pharmacien, 1, rue Etienne-Dolet, Paris.
 1893. Goupil (Henri), pharmacien, 46, rue Jacob, Paris.
 1898. Granger, 123, avenue de Wagram, Paris.
 1869. Grimaux (Ed.), professeur à l'École polytechnique et à l'Institut agronomique, 123, boulevard Montparnasse, Paris.
 1888. Grimbert, pharmacien en chef de l'hôpital de la Clinique, 89, rue d'Assas, Paris.
 1893. Griner, préparateur à la Faculté des sciences, 8, rue d'Ulm, Paris.
 1891. Guerbet, pharmacien en chef de l'hôpital Bichat, Paris.
 1863. Guichard (P.), chimiste, 1, rue d'Alençon, Paris.
 1874. Gundelach (Ch.), 16, rue Saint-Petersbourg, Paris.
 1888. Hamonet (l'abbé J.), professeur à l'Institut catholique, 74, rue de Vaugirard (Paris).
 1888. Hatton, 38, rue de la République, Montreuil-sous-Bois (Seine).
 1864. Hautefeuille, professeur à la Faculté des sciences, 26, rue du Luxembourg, Paris.
 1893. Hébert (Alexandre), 66, rue Gay-Lussac, Paris.
 1887. Herard (Ferdinand), 6, rue d'Assas, Paris.
 1874. Heru, 36, avenue Henri-Martin, Paris.
 1868. Heru-Béon (Paul), 12, rue Tournefort, Paris.
 1869. Jannettaz, maître de conférences à la Faculté des sciences, 86, boulevard Saint-Germain, Paris.
 1891. Jannettaz (Paul), ingénieur des Arts et Manufactures, 42, rue Monge, Paris.
 1892. Jansen, 179, boulevard Malesherbes, Paris.
 1890. Jay (Henri), 20, rue Gallois, à Bercy.

Date
de
l'admission.

1867. Joffre (Jules), 60, rue de Bondy, Paris.
1876. Joly, professeur à adjoint la Faculté des sciences, 45, rue d'Ulm, Paris.
1888. Joulie, 194, faubourg Saint-Denis, Paris.
1888. Jourdain, manufacturier, place Jeanne d'Arc, Paris.
1891. Jourdin, avenue de l'Est, au Parc-Saint-Maur (Seine).
1894. Klotz (Henri), 51, avenue Montaigne, Paris.
1894. Knertzer, 27 bis, rue Monge, Paris.
1873. Kreiss (Adolphe), administrateur directeur des Brasseries de la Meuse, Sèvres (Seine-et-Oise).
1880. Lacroix (Adolphe), chimiste, 186, avenue Parmentier, Paris.
1892. Laffitte (Vincent de), docteur ès-sciences, 2, square du Roule, Paris.
1884. Lafont, pharmacien en chef de l'hôpital Cochin, 45, faubourg Saint-Jacques, Paris.
1871. Laire (G. de), 92, rue Saint-Charles, Paris.
1882. Landrin (Édouard), 76, rue d'Amsterdam.
1890. Lantz, 34, boulevard Magenta, Paris.
1892. Lapique (Auguste), licencié ès-sciences, 59, rue Claude-Bernard, Paris.
1891. Lapresté (Auguste), professeur au lycée Buffon, 59, rue Claude-Bernard, Paris.
1881. Laugier (Prosper), préparateur de chimie au Muséum, 15, rue des Vallées, à Brunoy (Seine-et-Oise).
1894. Lavaux, 1, place Sorbonne, Paris.
1878. Le Chatelier (H.), professeur à l'École des mines, 73, rue Notre-Dame-des-Champs, Paris.
1888. Léger (E.), pharmacien en chef de l'hôpital Beaujon, 208, faubourg Saint-Honoré, Paris.
1864. Lemoine (G.), examinateur de sortie pour la chimie à l'École polytechnique, ingénieur en chef des ponts et chaussées, 76, rue d'Assas, Paris.
1888. Leroy, professeur au lycée Michelet, 245, boulevard Raspail, Paris.
1889. Leroy (V.), 70, rue Montmartre, Paris.
1889. Lesieur (G.), associé de la Maison Desmarais frères, 29, rue de Londres, Paris.
1889. Lespieau, agrégé de l'Université, 14, rue de Buci, Paris.
1894. Leteur, préparateur au laboratoire de M. Riban, 3, rue Michelet, Paris.
1888. Lextreit, pharmacien en chef de l'hôpital Saint-Antoine, Paris.
1860. Lhote (L.), 16, rue Chanoinesse, Paris.
1888. Ligneris (comte de), chef d'escadron de cavalerie, 240, rue de Rivoli, Paris.
1882. Lindet (Léon), professeur à l'Institut national agronomique, boulevard Saint-Germain, 108, Paris.
1874. Livache, ingénieur civil, 24, rue de Grenelle, Paris.
1885. Lodin, ingénieur des mines, 4, avenue du Trocadéro, Paris.
1888. Lorilleux (Ch.), 46, rue Suger, Paris.

Date
de
l'adhésion.

1859. Luyasse (Victor de), professeur au Observatoire des Arts et Métiers, 10, rue de Beaumont, Paris.
1866. Mauguier, 442, rue de Beaumont, Paris.
1874. Magnier de la Sourbe, 46, boulevard Jourdan, Paris.
1896. Maillard, 14, avenue des Capellins, Paris.
1873. Mallard (E.), membre de l'Institut, inspecteur général des mines, professeur à l'École des mines, 11, rue de Ménilmontant, Paris.
1889. Mallet, manufacturier, 20, rue de Paradis, Paris.
1882. Mantoux (E.), verrier, 30, rue Labrun, Paris.
1891. Marquand (Léon), aide-naturaliste au Muséum, 32, rue Trudaine, Paris.
1892. Marre, docteur en médecine et docteur en sciences, 45, place de la Madeleine, Paris.
1896. Marquet de Vasselot, 14, rue Vieille-du-Temple, Paris.
1890. Massignon, ingénieur, 19, rue de Sévigné, Paris.
1882. Masuro (Félix), pharmacien, 25, avenue Cartault, Puteaux (Seine).
1891. Matignon (Camille), 61, rue Claude-Bernard, Paris.
1881. Maur (A.), 31, rue des Petites-Moutures, Paris.
1886. Meillère (G.), pharmacien en chef de l'hôpital Tenon, rue de Châteauneuf, Paris.
1890. Merle, pharmacien, 3, place de l'Odéon, Paris.
1874. Mesnet, agrégé de l'Université, 8, quai Henri IV, Paris.
1887. Meslans (Maurice), 25, rue Claude-Bernard, Paris.
1883. Meunier, 40, rue Jean-de-Beauvais, Paris.
1890. Milhaud (Alfred), manufacturier, 14, passage Saint-Germain-de-la-Bretonnerie, Paris.
1892. Millet, Paris.
1892. Moche (Georges), ingénieur chimiste, licencié es-sciences physiques, 29, rue du Château-d'Eau, Paris.
1877. Moissan (Henri), membre de l'Institut, 7, rue Vauquelin, Paris.
1888. Montlaur (comte de), ingénieur des Arts et Manufactures, 41, rue du Colisée, Paris.
1890. Moreigne (Henri), 84, boulevard de Vaugirard, Paris.
1882. Morin, chimiste en chef de l'administration des douanes, 55, rue de Bellechasse, Paris.
1890. Moureu (Charles), pharmacien en chef de l'Asile Ville-Evrard (Seine).
1872. Muntz (Achille), chef des travaux chimiques à l'Institut agronomique, 14, rue de Condé, Paris.
1892. Muttelet (Fernand), ingénieur chimiste, licencié es-sciences, avenue Aubert, 86, à Vincennes (Seine).
1891. Naegeli (Ernest), 21, rue Valette, Paris.
1894. Nietzberg, 61, boulevard Saint-Marcel, Paris.
1874. Ogier (Jules), docteur es-sciences, chef du laboratoire de toxicologie, 1, quai d'Orsay, Paris.
1883. Olivier (Louis), docteur es-sciences, 34, rue de Provence, Paris.
1893. Oliviero, préparateur à l'École de Pharmacie, Paris.
1891. Otto (Marius), 3, rue Michelet.
1893. Paillard, pharmacien de 1^{re} classe, 24, rue de Montessuy, Paris.
1873. Parisse, 49, rue Fontaine-au-Roi, Paris.

Date
de
l'admission.

1891. Passerat, 41, rue des Archives, Paris.
 1859. Pasteur, membre de l'Institut, 25, rue Dutot, Paris.
 1887. Patein, pharmacien en chef de l'hôpital Lariboisière, Paris.
 1878. Patry, 20, rue de Saint-Petersbourg, Paris.
 1890. Péchard, à l'École normale, 45, rue d'Ulm, Paris.
 1892. Périgne, 4 bis, rue Lacretelle, Paris.
 1889. Pointet (Gaston), chimiste, à Villeneuve-la-Garenne (Seine).
 1893. Polonowsky (Max.), 10, rue Gérando, Paris.
 1879. Pomey (E.), 8, rue de la Reine-Blanche, Paris.
 1891. Ponsot, professeur au lycée Condorcet, 8, rue de Parne.
 1888. Poulenc (Camillo), docteur ès-sciences, 19, rue des Archives, Paris.
 1889. Porlier, produits chimiques, 3, allée de Longchamps, au Perreux (Seine).
 1875. Portes, pharmacien en chef de l'hôpital Saint-Louis, 40, rue Bichat, Paris.
 1888. Poulain, 14, rue Payenne, Paris.
 1870. Prud'homme (M.), 78, avenue de la Grande-Armée, Paris.
 1872. Prunier, professeur à l'École de pharmacie, 123, boulevard de Port-Royal, Paris.
 1877. Raynaud (Hipp.), 5, rue des Fêtes, à Belleville-Paris.
 1892. Réquier, pharmacien en chef de l'Asile de Villejuif (Seine).
 1864. Riban (J.), directeur adjoint du Laboratoire d'enseignement chimique des Hautes-Études, 85, rue d'Assas, Paris.
 1884. Rigoulet, 17, rue Lacépède, Paris.
 1889. Ringaud, Meyer et C^{ie}, fabricants de couleurs, 33, rue Grange-aux-Bolles, Paris.
 1893. Rivals (Paul), agrégé de l'Université, 40, rue des Écoles.
 1889. Rivière (G.) et C^{ie}, savonnerie, 3, rue du Chemin-Vert, Clichy (Seine).
 1888. Roccolino (baron G. de), 7, rue de Naples, à Paris.
 1889. Roques, fabricant de produits chimiques, 36, rue Sainte-Croix-de-la-Bretonnerie, Paris.
 1882. Rousseau (G.), 21, boulevard Saint-Marcel, Paris.
 1883. Rousseau (Paul), 17, rue Soufflot, Paris.
 1892. Roussel, pharmacien, 2, rue du Cherche-Midi, Paris.
 1886. Roux (Adolphe), 14, rue d'Amsterdam, Paris.
 1890. Roux (Eugène), ingénieur des Arts et Manufactures, 114, boulevard du Montparnasse, Paris.
 1886. Saint-Pierre (Octave), 33, boulevard Henri IV, Paris.
 1880. Salleron, 46, quai Henri IV, Paris.
 1885. Sanglé-Ferrière, chimiste au Laboratoire municipal, Paris.
 1889. Sauvageot (Louis-Auguste), 3, rue de Patay, Paris.
 1861. Schlösing (Th.), membre de l'Institut, 67, quai d'Orsay, Paris.
 1890. Schlumberger (E.), 20, rue de la Cure, Auteuil-Paris.
 1895. Schneider (Th.), 5, rue Bosio, Auteuil-Paris.
 1860. Schutzenberger, membre de l'Institut, professeur au Collège de France, 18, rue Séguier, Paris.
 1883. Sencier (Gaston), ingénieur des Arts et Manufactures.
 1893. Simon (Louis), 45, rue d'Ulm, Paris.

MEMBRES DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

| Date
de
l'admission. | |
|----------------------------|---|
| 1880. | Soret (Lucien), directeur de l'usine Poulenc frères, route de V Ivry-sur-Seine. |
| 1893. | Target (Émile), 26, rue Saint-Gilles. |
| 1893. | Tassilly , préparateur au Collège de France, 66, rue Gay-L Paris. |
| 1874. | Thénard (Arnould), 6, place Saint-Sulpice, Paris. |
| 1888. | Thomas (René), 22, rue Cassette, Paris. |
| 1892. | Tilly (Jean), 11, avenue du Maine, Paris. |
| 1886. | Tissier (Louis), 218, rue de Grenelle, Paris. |
| 1892. | Tixeront , 151, rue de Sèvres, Paris. |
| 1887. | Trillat , 6, boulevard Henri IV, Paris. |
| 1892. | Tripiier (Jules), 51, rue de Dunkerque, Paris. |
| 1859. | Troost (L.), membre de l'Institut, professeur à la Faculté des sei 84, rue Bonaparte, Paris. |
| 1889. | Tugot (Georges) frères, couleurs et vernis, 5, rue du P Paris. |
| 1890. | Van-Eyk , 4, Porte de Sannois, Argenteuil (Seine). |
| 1885. | Varet , au laboratoire de chimie au Collège de France, 53, rue Boulard, Paris. |
| 1888. | Vée (Georges), 24, rue Vieille-du-Temple, Paris. |
| 1894. | Verley (A.), 108, boulevard Malesherbes, Paris. |
| 1880. | Verneuil (Aug.), 25, rue Humboldt, Paris. |
| 1889. | Vian (G.), 53, rue de Châteaudun, Paris. |
| 1879. | Vieille (Paul), ingénieur des poudres, 19, quai Bourbon, Paris. |
| 1.69. | Vigier (Ferd.), 12, boulevard Bonne-Nouvelle, Paris. |
| 1880. | Vincent (Cam.), professeur à l'École centrale, 28, boulevard Saint-Germain, Paris. |
| 1889. | Virolleaud , ingénieur, 14, rue de Chabrol, Paris. |
| 1885. | Vlasto , 44, rue des Écoles, Paris. |
| 1866. | Vogt (G.), directeur de la manufacture de Sèvres (Seine-et-Oise). |
| 1887. | Voiry (Edmond), pharmacien, 5, boulevard de Courcelles, Paris. |
| 1887. | Weil , ingénieur des Arts et Manufactures, 13, rue des Petites-Écuries, Paris. |
| 1868. | Wyruboff (G.), docteur ès-sciences, 141, rue de Rennes, Paris. |
| 1874. | Yvon , pharmacien, 26, avenue de l'Observatoire, Paris. |
| 1892. | Zlostesco , 34 ter, boulevard Saint-Marcel, Paris. |

Date
de
l'admission.

MEMBRES NON RÉSIDANTS

1889. **Ackermann**, ingénieur des mines, chimiste au laboratoire d'essai des ciments du service du génie, boulevard de Châtillon, à Boulogne-sur-Mer (Pas-de-Calais).
1876. **Akestorides** (Théagone), poste restante (Constantinople).
1892. **Ali-Riza**, professeur à l'Ecole impériale de médecine, à Constantinople (Turquie).
1881. **Allary** (Eugène), directeur au Laboratoire municipal, 3, place de la Halle, à Brest (Finistère).
1864. **Andouard** (A.), professeur à l'Ecole de médecine, 8, rue Clisson, à Nantes (Loire-Inférieure).
1888. **André** (E.), pharmacien, à Méru (Oise).
1881. **Apery**, pharmacien chimiste, 68, Yuksek-Kaldirin, à Galata, Constantinople.
1892. **Argenton**, élève de l'Ecole supérieure des sciences d'Alger.
1875. **Asselin**, fabricant, 63, rue des Poissonniers, à Saint-Denis (Seine).
1884. **Athanasesco** (N.), professeur à la Faculté de médecine, 54, strada Scaunele, Bucharest (Roumanie).
1889. **Aulagne**, pharmacien, 47, rue de la République, à Saint-Étienne (Loire).
1870. **Baeyer** (Von), recteur de l'Université de Munich, Bavière.
1892. **Bailly** (René), 33, rue Saint-Jean, à Neufchâteau (Vosges).
1890. **Bailly** (Claude), 41, rue de la Verrerie, Laboratoire des contributions indirectes, Nantes (Loire-Inférieure).
1892. **Banés** (Henri), chimiste, 150 bis, boulevard Péreire, Paris.
1878. **Barbier**, professeur à la Faculté des sciences de Lyon (Rhône).
1883. **Bardot** (Ch.), ingénieur des arts et manufactures, 274, rue Lecourbe, Paris.
1888. **Barillot** (E.), chimiste à Prémy (Nièvre).
1887. **Barral** (Dr Etienne), chef des Travaux de clinique médicale à la Faculté de médecine, 2, quai Fulchiron, à Lyon (Rhône).
1876. **Barré**, fabricant de produits chimiques, à Betton, par Rennes (Ille-et-Vilaine).
1888. **Barthe**, agrégé à la Faculté de médecine, 56, rue de la Teste, à Bordeaux (Gironde).
1892. **Bayrac** (H.), professeur agrégé de la Faculté de médecine, 2, rue Arnould de Vivez, à Lille (Nord).
1893. **Beilstein**, professeur à l'Institut technologique de Saint-Petersbourg (Russie).
1893. **Benneville** (James S.), 1716, Pine Street, Philadelphie (Etats-Unis).
1889. **Berg**, professeur suppléant de chimie à l'Ecole de médecine de Marseille (Bouches-du-Rhône).
1888. **Bernhard**, pharmacien de 1^{re} classe, ex-interne des hôpitaux de Paris, à Etréagny (Eure).
1888. **Billaudot**, à Bellevue (Seine-et-Oise).
1886. **Biosca** (Dr Plácido), 44, calle de Galiano, à la Havane (Cuba).
1890. **Blaise** (Victor), 2, rue Albouy, Paris.

MEMBRES DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

| Date
de
l'admission. | |
|----------------------------|--|
| 1890. | Blanchon-Allegret , produits chimiques, 1, rue Saint-Joseph, Lyon (Rhône). |
| 1877. | Blarez (le Dr Charles), professeur à la faculté de Médecine, 89, Porte-Dijéaux, à Bordeaux (Gironde). |
| 1889. | Boidin (Aug.), 73, Grande-Route, à Lomme-Cantelen, près I |
| 1890. | Bonna (Auguste-E.), docteur es-sciences, à Bex, Vaud (Suisse) |
| 1890. | Bouchez (Léon), ingénieur chimiste de la Compagnie française mines de Laurium Esgasteria (Grèce). |
| 1880. | Bourcart (Robert), 31, rue Duquesne, Lyon (Rhône). |
| 1886. | Bourgeois (Ed.), 15, rue Bosquet, à Liège (Belgique). |
| 1889. | Bourgeois jeune et C^e , boulevard d'Alfort, à Ivry-sur-Seine. |
| 1889. | Bourgette et Fruneau , fabricants de produits chimiques, 13, rue du Chapeau-Rouge, à Nantes. |
| 1885. | Bouveault (L.), 21, rue Chaponnaix, à Lyon (Rhône). |
| 1880. | Bouvier (Adolphe), ingénieur à la direction générale du gaz, 46, rue Centrale, à Lyon (Rhône). |
| 1893. | Brancovici , ingénieur chimiste, 222, Calea Vittoria, à Bucarest (Roumanie). |
| 1880. | Brigonnnet père , manufacturier, route du Landy, à Saint-Denis (Seine). |
| 1891. | Brison , 21 bis, quai National, Puteaux (Seine). |
| 1893. | Brunner , professeur à l'Université de Lauzaune (Suisse). |
| 1881. | Buisine (A.), professeur à la Faculté des sciences de Lille (Nord). |
| 1889. | Buisine , préparateur à la Faculté des sciences de Lille (Nord). |
| 1888. | Burnay (Eduardo), professeur de zoologie, à l'École polytechnique de Lisbonne (Portugal). |
| 1887. | Butureano (V.-C.), professeur au lycée, Strada Goliu, 61, à Jassy (Roumanie). |
| | Calderon (L.), Laboratoire d'analyses, 14, Calle de Carretas, à Madrid (Espagne). |
| 1884. | Capdeville (F.), pharmacien, à Aix (Bouches-du-Rhône). |
| 1889. | Cappelle , pharmacien de 1 ^{re} classe, 16, rue de Tournai, à Tourcoing (Nord). |
| 1890. | Carel (Paul), 27, boulevard Lamartine, Le Mans (Sarthe). |
| 1890. | Cartereau (Albert-Denis), 107 bis, rue des Chardonnets, à Colombes (Seine). |
| 1870. | Casthelaz (Charles), poterie de Belbeuf, près Rouen (Seine-Inférieure). |
| | Causse , pharmacien à Orléans (Loiret). |
| 1874. | Caxeneuve (Dr Paul), professeur à la Faculté de médecine, 23, avenue de Noailles, à Lyon (Rhône). |
| 1887. | Chalkley Palmer , Box, 19, Pensylvanie (États-Unis). |
| 1888. | Chancel (Félix), ingénieur des Arts et Manufactures, 34, rue Saint-Jacques, Marseille (Bouches-du-Rhône). |
| 1876. | Chandler (W.-H.), Bethléem, Pensylvanie (États-Unis). |
| 1893. | Charbounnier (Emile), 12, quai Choiseul, à Nancy (Meurthe-et-Moselle). |
| 1891. | Charvoz , Pharmacie normale, Evian-les-Bains (Haute-Savoie). |
| 1893. | Chavanne (L.), pharmacien, route de Carouze à Genève (Suisse). |
| 1886. | Chesnais , industriel, 39, rue Tanger, à Rouen (Seine-Inférieure). |

Date
de
l'admission.

1877. **Cholley** (Paul), pharmacien, 3, avenue de la Gare, à Rennes (Ille-et-Vilaine).
1891. **Chuart**, professeur de chimie agricole, à l'Université de Lausanne (Suisse).
1890. **Chuit** (Philippe), docteur ès-sciences, Maison Kern et Sandoz, à Bâle (Suisse).
1889. **Claisen** (L.), professeur à l'Université, à Aix-la-Chapelle (Allemagne).
1889. **Claudon** (Gustave), à Denain (Nord).
1886. **Clève** (Dr P.-T.), professeur à l'Université d'Upsal (Suède).
1889. **Closel** (du), ingénieur, 10, rue Duquesne, à Lyon (Rhône).
1888. **Coignet** (J.), industriel, fabricant de produits chimiques, 2, rue Cuvier, Lyon (Rhône).
1884. **Coloriano**, docteur ès-sciences, professeur à l'École normale de Bucharest (Roumanie).
1891. **Coreil**, pharmacien, cours Lafayette, Toulon (Var).
1877. **Corron**, 27, rue Godefroy, à Lyon (Rhône).
1878. **Cossa** (Alph.), directeur à l'École d'application des ingénieurs, Palais du Valentino, à Turin (Italie).
1889. **Cottelle** (A.), manufacturier, à Ponthierry (Seine-et-Marne).
1873. **Cotton**, pharmacien, 35, rue Sainte-Hélène, à Lyon (Rhône).
1885. **Courtois**, professeur de physique et de chimie, 47, rue Bara, à Cureghem, Bruxelles (Belgique).
1892. **Courtois**, au Baradozick-Brest, par Guipavas (Finistère).
1886. **Couturier** (François), docteur ès-sciences, Grange-Haute, par Vienne (Isère).
1889. **Coux** (de la), 8, rue de Bretagne, à Asnières (Seine).
1892. **Crafts** (J.-M.), professeur à l'Institut technologique, à Boston (Mass.), 30, avenue Henri-Martin, Paris.
1890. **Crismer** (Léon), pharmacien, 46, rue du Pont-d'Isle, Liège (Belgique).
1889. **Dannis y Grau**, Montesion, 19, Magdalenas, 8, Barcelone (Espagne).
1887. **Davenport** (Dr Bennett), Medical sanitory chemist Office and Laboratory, 161, Tremont Street, Boston (États-Unis).
1881. **David**, teinturier, à Arcueil-Cachan (Seine).
1891. **Debains**, 67, avenue de Saint-Cloud, à Versailles (Seine-et-Oise).
1879. **Debœuf**, pharmacien, 29, rue Heurteloup, à Tours (Indre-et-Loire).
1884. **Delacre**, professeur à l'Université, chaussée de Courtrai, 129 (Gand) (Belgique).
1893. **Delecœuillerie** (A.), préparateur au laboratoire de Pharmacie de l'Université de Gand (Belgique).
1889. **Denigès** (Dr), professeur à la Faculté de médecine de Bordeaux, 58, cité du Cirque, Bordeaux (Gironde).
1893. **Depares** (Manuel-Orgellès), chimiste, Calle de Valencia, 305, pral 2^a, à Barcelone (Espagne).
1861. **Depouilly** (Charles), 32, rue du Faubourg-Poissonnière, Paris.
1890. **Deroide** (Eugène), professeur à la Faculté de médecine de Lyon.
1891. **Desbief** (Maurice), administrateur de la Société des Raffineries de Saint-Louis, 22, boulevard du Nord, à Marseille (Bouches-du-Rhône).

Date
de
l'admission.

1890. **Deschamps**, pharmacien de 1^{re} classe, professeur à l'École de médecine de Rennes (Ille-et-Vilaine).
1890. **Desvignes**, 57, rue de Nanterre, à Asnières (Seine).
1888. **Dias** (Emilio), ingénieur de la Compagnie du gaz de Lisbonne, Portugal.
1892. **Dillon** (Emile), 14, rue de Metz, à Pont-à-Mousson (Meurthe-et-Moselle).
1883. **Domergue**, pharmacien en chef de l'Hôtel-Dieu, Marseille (Bouches-du-Rhône).
1889. **Donard**, 25, rue Thiers, à Rouen (Seine-Inférieure).
1890. **Dony**, 237, rue Paradis, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1887. **Dorange**, chimiste de la Société des Savonneries Serpette, à Nantes (Loire-Inférieure).
1882. **Doramus** (Dr Ch.-A.), professeur, Lex Avenue, 92, New-York (États-Unis).
1889. **Dubois** (C.), fabricant de produits chimiques, chemin de Montalivet, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1889. **Dubosc**, produits chimiques, au Havre (Seine-Inférieure).
1894. **Duisberg** (L.), directeur des fabriques de matières colorantes, au-fois Bayer et C^{ie}, à Elberfeld (Allemagne).
1881. **Duvillier** (E.), professeur à la Faculté des sciences de Marseille (Bouches-du-Rhône).
1886. **Effront** (Dr Jean), 2, rue de l'Union, à Bruxelles (Belgique).
1886. **Egraz** (Pierre), chimiste, à l'usine à gaz d'Aix-les-Bains (Savoie).
1889. **Enock-Mather**, 57, station Road Masbrough Rokerham Yorks (Grande-Bretagne).
1891. **Esaner** (Jules), 14, place d'Armes à Fontenay-sous-Bois (Seine).
1889. **Féré** (Jules), préparateur à la Faculté des sciences, 32, rue Gambetta, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1893. **Ferrand**, 8, quai des Brotteaux, à Lyon (Rhône).
1884. **Ferreira da Silva** (A.-J.), professeur à l'École polytechnique de Porto (Portugal).
1884. **Ferreira dos Santos**, professeur à la Faculté de médecine, 84, rua dos Laranjeiras, à Rio de Janeiro (Brésil).
1882. **Fevre** (Albert), chimiste, 125, avenue de Saint-Germain, à Puteaux (Seine).
1884. **Figuier** (Albin), professeur à la Faculté de médecine de Bordeaux (Gironde).
1892. **Fischer** (E.), professeur à l'Université, Georgenstrasse, 35 (Berlin). (Allemagne).
1891. **Flavitzky** (Dr F.), professeur à l'Université de Kasan (Russie).
1889. **Fleurent** (E.), préparateur au Conservatoire national des Arts et Métiers, 14, rue Milton, Paris.
1885. **Forcrand** (R. de), professeur à la Faculté des sciences de Montpellier (Hérault).
1893. **Fournier**, professeur au lycée de Poitiers (Vienne).
1872. **Franchimont** (Dr A.-J.-N.), professeur à l'Université, Rapenburg, 104, à Leyde (Pays-Bas).

- Date
de
l'admission
1885. **French Smith**, P. O. Box 3126, à Boston (États-Unis).
 1883. **Gall** (Henri), directeur de l'usine des produits chimiques, à Villers, par Hermes (Oise).
 1893. **Gardair** (Aimé), directeur de la Compagnie générale des produits chimiques du Midi, 51, rue Saint-Ferréol, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
 1888. **Gastine**, délégué régional de l'agriculture, 139, boulevard de Longchamp, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
 1884. **Gaul**, propriétaire, à Arcueil-Cachan (Seine).
 1887. **Gigodot**, et **Laprêvôté**, 3, rue de Béarn, Lyon (Rhône).
 1871. **Girard** (de), 3, rue Rebuffy, à Montpellier (Hérault).
 1875. **Giraud**, chimiste, à la Manufacture de Sèvres (Seine-et-Oise).
 1874. **Glaizot**, à Aber Wrach (Finistère).
 1881. **Gossin** (E.), Le Havre (Seine-Inférieure).
 1892. **Goussé**, pharmacien, à Saint-Malo (Ille-et-Vilaine).
 1880. **Graebe** (C.), professeur à l'Université de Genève (Suisse).
 1877. **Green**, (W. H.), 204, North, 36th Street, à Philadelphie (États-Unis).
 1883. **Griffiths** (Dr A.-B.), professeur de chimie et de pharmacie, 12 Knowle Road, Brixton Londres (Angleterre).
 1882. **Grolous** (Jules), 19, faubourg Saint-Eloi, à Choisy-le-Roi (Seine).
 1886. **Guesso**, 83, Grande-Rue, à Nogent-sur-Marne (Seine).
 1873. **Guillot** (E.-Delaunay), 6, rue de la Préfecture, à Angers (Maine-et-Loire).
 1874. **Gundelach** (Émile), 28, rue des Poissonniers, à Saint-Denis (Seine).
 1883. **Guntz**, 15, rue de Metz, Nancy (Meurthe-et-Moselle).
 1890. **Guye** (Philippe-A.), professeur à l'Université de Genève (Suisse).
 1888. **Guyot** (Alfred), à Gerbecourt, par Haroué (Meurthe-et-Moselle).
 1868. **Haefely**, à Sainte-Marie-aux-Mines (Alsace).
 1888. **Hausser**, 4, avenue de Paris, à Villeneuve-Saint-Georges (Seine-et-Oise).
 1884. **Held** (A.), professeur à l'École supérieure de pharmacie, 36 bis, rue Grandville (Nancy).
 1888. **Hilt** (Jean), maison Hilt et C^{ie}, à Mâcon (Saône-et-Loire).
 1886. **Hugounenq**, 24, quai de la Guillotière, à Lyon (Rhône).
 1884. **Istrati**, 11, Calera Dorobantilor, à Bucarest (Roumanie).
 1885. **Jacquemin** (George), chimiste, 39, place Carrière, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
 1892. **Jaubert** (Dr Georges), Radische Anilin und soda fabrik, Ludwigs-hafen a Rhein (Allemagne).
 1873. **Jeanmaire**, chimiste, chez MM. Kœchlin frères, à Mulhouse (Alsace).
 1892. **Johnson** (Dr Manuel), professeur à l'Université, Obispo 53, Apartado 466, à la Havane (Cuba).
 1883. **Joubert**, pharmacien chimiste, à Laval (Mayenne).
 1873. **Jouvain** (A.), pharmacien, à Condé-sur-Noireau (Calvados).
 1891. **Juillard**, 80, cours d'Erbouville, à Lyon (Rhône).
 1888. **Kahlbaum**, privat docent à l'Université de Bâle (Suisse).
 1894. **Kienlen**, directeur de la Société française d'alumine, à Gardanne (Bouches-du-Rhône).

Date
de
l'admission.

1887. Klobb, chargé de cours à l'École supérieure de pharmacie de Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1889. Koch, de la Compagnie d'Aniline, au Tremblay, près Creil (Oise).
1890. Kœchlin (Horace), 19, avenue du Mont-Riboudet, à Rouen (Seine-Inférieure).
1888. Kœchlin (Édouard), ingénieur des Arts et Manufactures, à Lœrrach, (Grand-Duché de Bade).
1888. Kolb, établissement Kuhlmann, à Lille (Nord).
1882. Krause (Dr G.), rédacteur de la *Chemiker Zeitung*, à Cœthen.
1890. Labesse, professeur suppléant à l'École de médecine, Angers (Maine-et-Loire).
1888. Lachaud (Marcel), Directeur du Laboratoire d'analyses chimiques, membre du Conseil d'hygiène de l'État de Saint-Paul, 127, rua général Ozorio, à San Paulo (Brésil).
1899. Ladenburg, professeur à l'Université, 43, Kaiser Wilhelmstrasse Breslau (Allemagne).
1873. Lallemand, à Saint-Michel-sur-Meurthe (Vosges).
1886. Lambling, à la Faculté de médecine et de pharmacie, à Lille (Nord).
1884. Lavieville, professeur au lycée de Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1889. Lebrasseur, sous-directeur de l'Usine Kuhlmann, à Loos (Nord).
1889. Lelen (H.), chimiste en chef des douanes, 10, rue Dugas-Mont-Bel, à Lyon (Rhône).
1888. Leloup, ingénieur à la soudière Solvay et C^e, à Dombasle (Meurthe-et-Moselle).
1892. Lengfeld (M.-F.), Universit of Chicago, à Chicago (États-Unis).
1893. Lenoble (E.), 28 bis rue Négrier, à Lille (Nord).
1882. Lepage (Gaston), 6, rue Octavio-Arcy, Lyon (Rhône).
1888. Lepierre (Charles), professeur de chimie à l'École industrielle, à Coimbra (Portugal).
1889. Leriche, sous-directeur des Établissements Kuhlmann, à Lille (Nord).
1890. Le Royer (Alexandre), Dr ès sciences, 2, rue Contamines, Genève (Suisse).
1881. Lesser (Georges), Usine Girard, à Fontaine-sur-Saône (Rhône).
1891. Lescène, pharmacien, à Livarot (Calvados).
1875. Lescœur, professeur à la Faculté de médecine de Lille, rue des Fleurs, à Lille (Nord).
1890. Lidoff, professeur à l'Institut technologique de Charkoff (Russie).
1891. Linebarger (N.-D.), High School, Chicago Ill (États-Unis).
1885. Linossier, agrégé de la Faculté de médecine de Lyon, 16, rue Sainte-Hélène, Lyon Rhône).
1883. Lequinine, docteur honoraire, professeur de thermochimie à l'Université de Moscou (Russie).
1887. Louise, professeur à la Faculté de Caen (Calvados).
1884. Loviton, chimiste en chef au Laboratoire des Douanes à Cette (Hérault).
1885. Malbos (Aimé), à Bessèges (Gard).
1888. Malhot, chargé de cours à l'École supérieure des sciences, 7, rue Saint-Augustin, à Alger (Algérie).

Date
de
l'admission.

1877. **Mallet** (Dr J.-W.), University of Virginia, Albermale Co, Virginia (États-Unis).
1890. **Mansion** (A.), directeur de l'Usine Tancrède, 20, rue de la Haie-Coq, à Aubervilliers (Seine).
1878. **Margottet**, professeur de chimie à la Faculté des sciences de Dijon (Côte-d'Or).
1891. **Marie**, agrégé à la Faculté de médecine de Toulouse (Haute-Garonne).
1888. **Marquet**, ingénieur des mines, directeur de la soudière Solvay et C^{ie}, usine de Varangeville à Dombasle, par Dombasle (Meurthe-et-Moselle).
1876. **Marsault**, pharmacien, 42, rue Porte-Chartraine, à Blois (Loir-et-Cher).
1886. **Martinon**, 152, cours Lafayette, à Lyon (Rhône).
1889. **Masset**, pharmacien de 1^{re} classe, 78, Grande-Place, à Cambrai (Nord).
1892. **Masson** (Arthur), 35, faubourg Saint-Georges, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1888. **Maudin**, pharmacien de 1^{re} classe, 11, rue Saint-Nicolas, à Meaux (Seine-et-Marne).
1891. **Meyerhoffer** (Dr W.), Schwarzspanierstrasse, 20, à Vienne (Autriche).
- Michaud**, 89, avenue de la République, à Aubervilliers (Seine).
1892. **Michel** (Edmond), 63, rue de la Commanderie, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1889. **Millery**, chimiste aux hauts fourneaux de Joinville, 33, rue du Moutet, à Nancy.
1888. **Minguin**, préparateur à la Faculté des sciences de Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1888. **Moitessier** (Dr J.), professeur agrégé à la faculté de médecine, 3, boulevard Ledru-Rollin, à Montpellier (Hérault).
1888. **Monavon**, 6, quai Claude-Bernard, à Lyon (Rhône).
1889. **Moncour**, pharmacien, avenue Victor-Hugo, à Boulogne-sur-Seine.
1887. **Monnet**, Usine Gilliard, Monnet et Carlier, à Saint-Fons, près Lyon (Rhône).
1889. **Monnet**, 16, rue Charles-de-Muyssard, à Lille (Nord).
1888. **Motte**, chimiste, à la Maison Mouchel, à Boisthorel, par Aube (Orne).
1882. **Motten** (Jean), préparateur de chimie à l'École militaire de Bruxelles (Belgique).
1885. **Mourgues**, professeur de chimie biologique à l'Université du Chili, Casilla, 97, à Santiago (Chili).
1890. **Mouy**, pharmacien de 1^{re} classe, à Senlis (Oise).
1887. **Müller**, docteur ès sciences, professeur à l'École des sciences, à Alger (Algérie).
1889. **Müller**, chef des travaux chimiques à la Faculté des sciences de Nancy (Meurthe-et-Moselle).

Date
de
l'admission.

1875. **Naudin**, 27, rue de la Savonnerie, à Rouen (Seine-Inférieure).
 1893. **Nicasio Silverio**, professeur à l'Université de la Havane (Cuba).
 1873. **Nilson** (D^r L.-F.), professeur, à Albano, Stockholm (Suède).
 1883. **Nimier** (Édouard), professeur.
 1892. **Noël** (Henri), 1, rue des Dominicains, à Nancy.
 1872. **Oechsner de Coninck** (William), chargé de cours à la Faculté des sciences de Montpellier (Hérault).
 1883. **Ordonneau**, pharmacien, 15, rue Turner à Cognac (Charente).
 1888. **Ossipoff** (Iwan), à Karkow (Russie).
 1886. **Parmentier**, professeur à la Faculté des sciences de Clermont Ferrand (Puy-de-Dôme).
 1892. **Paul**, professeur au Lycée d'Alais (Gard).
 1892. **Paunescu**, 41, rue Printemps, Cracova (Roumanie).
 1889. **Perré** (A.) et fils, stéariniers, à Elbeuf (Seine-Inférieure).
 1893. **Perrier** (E.), au laboratoire de la Faculté des sciences de Caen (Calvados).
 1880. **Perrussel** (Michel), chez MM. Gelhard, Monnet et Carlier à Saint-Fons, près Lyon (Rhône).
 1863. **Pesier**, 11, rue de la Viewarde, à Valenciennes (Nord).
 1887. **Petit** (P.), chargé de cours à la Faculté des sciences, 21, rue Baron-Louis, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
 1891. **Philippe** (H.), pharmacien, 82, avenue de Saxe, Lyon (Rhône).
 1890. **Pictet** (Amé), 16, cours des Bastions, Genève (Suisse).
 1889. **Pillot** (Arthur), professeur au lycée de Charleville (Ardennes).
 1899. **Pilon frères et Buffet**, manufacturiers, à Chantenay-sur-Loire (Loire-Inférieure).
 1892. **Pivot**, pharmacien à la Tour du Pin (Isère).
Plimpton (R.-T.), 23, Landowne Road, S. W. London (Angleterre).
 1891. **Potylitsine**, professeur à l'Université de Varsovie (Pologne).
 1892. **Prevost**, pharmacien à Gaillon (Eure).
 1896. **Quantin**, directeur de la Station agronomique, 50, rue d'Illiers, à Orléans (Loiret).
 1896. **Raoult**, professeur à la Faculté des sciences, 2, rue des Alpes, Grenoble (Isère).
 1892. **Raspiller** (Maurice), 4, rue de Bon-Secours, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
 1887. **Raullin**, professeur à la Faculté des sciences de Lyon (Rhône).
 1872. **Reboul** (E.), doyen de la Faculté des sciences, 39, allée de Meilhan, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
 884. **Recoura**, chargé de cours, à la Faculté des sciences de Lyon (Rhône).
 1896. **Renard**, professeur à l'École supérieure des sciences, à Rouen (Seine-Inférieure).
 1878. **Revardin** (Fr.), 9, rue du Stand, à Genève (Suisse).
 1891. **Reverdy**, 3, rue Basse-du-Trépied, à Nantes (Loire-Inférieure).
 1889. **Rey Pailhade** (de), 38, rue du Taur, à Toulouse (Haute-Garonne).
 1898. **Reychler** (D^r Albert), chef des travaux chimiques à l'Université de Bruxelles (Belgique).

Date
de
l'admission.

1883. Ricciardi (Eduardo), professeur à l'Institut royal technique, à Bari-Cagliari (Italie).
1878. Richard (J.-A.), 52, Corso Venezia, à Milan (Italie).
1892. Richard (Camille), préparateur à la Faculté des sciences, 1, rue Eugène-Ferry, à Nancy.
1892. Richards (Edgard), 1621 H. Street, Washington. D. C. (États-Unis).
1892. Riché, à Lisores par Lyons-la-Forêt (Eure).
1890. Rietsch, professeur de chimie à l'École de médecine, 13, rue de la Liberté, à Marseille.
1880. Rindell (Arthur), professeur de chimie à l'Institut agronomique, à Mustiala (Finlande).
1887. Rochefontaine (Olivier-Hector de), 10, rue Saint-Pierre, à Lyon (Rhône).
1882. Rocques (Xavier), expert-chimiste, 239, rue Lafayette, à Paris (Seine).
1888. Rogier, pharmacien, à Chauny (Aisne).
1893. Rojas (Elias Jimenez), professeur de chimie à San José, Costa Rica (Amérique centrale) et 11 Place du Panthéon, Paris.
1889. Rondet, pharmacien à Bourg-la-Reine (Seine).
1895. Rosentiehl (Aug.), 114, route de Saint-Leu, à Enghien (Seine-et-Oise).
1894. Rossel, professeur de chimie à l'Université de Berne (Suisse).
1889. Roudel et Genestout, 26, place du Palais, à Bordeaux (Gironde).
1889. Rouyer, préparateur de chimie à la Faculté des sciences, 15, rue Montesquieu, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1881. Roussel (Émile), rue de l'Epeule, 144, à Roubaix (Nord).
1883. Roux (Léon), professeur à la Faculté des sciences de Poitiers (Vienne).
1889. Rubbers (Auguste), 14, rue Agha-Haman, à Constantinople (Turquie).
1886. Saegui, ingénieur civil, Paris.
1889. Sarces (Émile), pharmacien, interne des Hop., à l'Hôtel-Dieu (Marseille).
1874. Scheurer (André), au Logelbach, près Colmar (Alsace).
1860. Schlagdenhauffen, professeur à l'École de pharmacie, 33, faubourg des Trois-Maisons, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1877. Schœn, chimiste, 40, rue de l'Arsenal, à Mulhouse.
1880. Schulten (de), à Helsingfors (Finlande).
1891. Senderens, professeur à l'Institut catholique, 31, rue Fondevie, Toulouse (Haute-Garonne).
1867. Sestini (Fausto), professeur à l'Université de Pise (Italie).
1892. Seyewetz, chef de Travaux de chimie à la Faculté des Sciences, Lyon (Rhône).
1880. Simon (Eugène), pharmacien de 1^{re} classe, faubourg de France, à Belfort (Haut-Rhin).
1894. Simon (Victor), élève à l'Institut chimique, 13, rue de Rigny, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1863. Sirand, pharmacien, 4, rue Vicat, à Grenoble (Isère).
1891. Sisley (Paul), chimiste à l'usine Renard-Villette, Lyon (Rhône).

MEMBRES DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

Date
de
l'admission.

1890. **Soisbault**, pharmacien de 1^{re} classe, à Lannion (Normandie).
1883. **Spring** (Walthère), 32, rue Beckmann, à Liège (Belgique).
1893. **Stokes** (Henri-N.), professeur à l'Université à Cambridge (Angleterre).
1887. **Storck** (Fritz), directeur de la fabrique d'impression à Prague (Bohême).
1888. **Taillandier**, Porte de Sannois, à Argenteuil (Seine-et-Oise).
1876. **Theye**, ingénieur, Santísima Trinidad San Marcos (Espagne).
1881. **Tiemann** (Dr Ferd.), professeur à l'Université, Bendlerstrasse, 48, Berlin W. (Allemagne).
1886. **Thibaut** (Dr), chef des travaux chimiques de la Faculté, Lille (Nord).
1891. **Timofejew** (Dr Wladimir), professeur à l'Université de Kharko (Russie).
1892. **Tite** (Georges), Ware Herts (Angleterre).
1868. **Tollens** (Bernh.), professeur à l'Université de Göttingen (Allemagne).
1888. **Tournayre**, ingénieur à l'usine de la soudière Solvay et C^{ie}, à Dombasle (Meurthe-et-Moselle).
1890. **Tredez**, pharmacien à Saint-Omer (Pas-de-Calais).
1892. **Varenne**, 58, rue de Paris, à Pantin (Seine).
1885. **Vaudin** (Lucien), pharmacien à Fécamp (Seine-Inférieure).
1860. **Velten**, 32, rue Bernard-des-Bois, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1890. **Vèzes** (Maurice), maître de conférences à la Faculté des sciences de Rennes (Ille-et-Vilaine).
1887. **Viard** (Georges), professeur au Lycée de Bordeaux (Gironde).
1874. **Vignon** (Léo), maître de conférences à la Faculté des Sciences, sous-directeur de l'École de chimie industrielle, 5, place Saint-Pothin, à Lyon (Rhône).
1888. **Ville** (Jules), professeur à la Faculté de médecine de Montpellier (Hérault).
1890. **Villon**, ingénieur chimiste, 97, rue de La Guillotière, Lyon (Rhône).
1894. **Vincent**, 3, rue de Rome, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1887. **Vivier**, à Melun (Seine-et-Marne).
1893. **Wahl** (André), 100, rue Charles III, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
- Wassermann** (M.), 17, rue Phalsbourg, Paris.
1893. **Wehrung** (Paul), 1, rue Guerrier-de-Dumast, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1877. **Wenda**, 47, faubourg de Cracovie, à Varsovie (Russie).
1888. **Werner** (Eugène), professeur à l'Université de Tomsk (Sibérie).
1892. **Werner** (A.), professeur à l'Université de Zurich (Suisse).
1892. **Westermann** (Adolphe), 13, rue des Glacis, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1877. **Wilde** (P. de), professeur à l'École royale militaire, 82, rue Mercelis, à Bruxelles (Belgique).

Date
de
l'admission.

1883. **Winssinger** (Camille), ingénieur des mines, 64, rue Hôtel-des-Monnaies, Saint-Gilles, Bruxelles (Belgique).
 1873. **Witthaus**, professor of chemistry and physics, 410, East, 23th Street, à New-York (États-Unis).
 1883. **Zaboudski** (C.), capitaine d'artillerie de la garde, professeur à l'école d'artillerie, à Saint-Petersbourg (Russie).
 1886. **Zalocostas**, 15, rue d'Adrien, à Athènes (Grèce).
 1884. **Zarifopol**, licencié ès-sciences, à Roman (Roumanie).
 1890. **Zune**, rédacteur du *Moniteur praticien*.

MM. les membres sont instamment priés de donner connaissance au secrétaire général des changements survenus dans les adresses.



Helwig Deyardin

Cliché Proux

Imp. Wittemann

F. Saler



E. Salter

NOTICE
SUR LA VIE ET LES TRAVAUX
DE
GEORGES SALET
PAR
M. C. FRIEDEL

Le savant distingué dont la science française déplore la perte prématurée n'a pas été, de son vivant, apprécié à sa juste valeur. D'une extrême modestie, il ne s'est jamais attaché à faire valoir ses travaux et ses découvertes, et s'est contenté pour celles-ci d'un minimum de publicité, qui parfois ne dépassait pas son entourage immédiat. C'est pour ceux qui l'ont connu et aimé, car l'un n'allait pas sans l'autre, un devoir d'autant plus pressant de rappeler les services éminents qu'il a rendus, et de faire revivre autant que possible sa figure sympathique et loyale.

Pierre-Gabriel-Georges Salet est né à Paris le 5 mai 1844. Fils unique, élevé avec soin par ses parents, il n'entra au lycée comme externe qu'à l'âge de 12 ans et il y fit d'excellentes études; il y avait été préparé dans sa famille et par un professeur, M. Laroche, esprit distingué, d'une forte culture littéraire et de goûts artistiques, auquel il conservait un souvenir reconnaissant et fidèle.

Il avait eu souvent, dès son enfance, l'occasion de voir et d'entendre Boussingault, l'illustre savant et voyageur, qui était lié d'amitié avec ses parents et dont il aimait à rappeler les récits de voyages intéressants et les conversations pleines d'esprit. On peut sans doute attribuer à cette influence, en même temps qu'à un goût inné pour la science, l'idée qu'il eut de se vouer à la chimie. Ses classes terminées, il entra d'abord au laboratoire de recherches de la Sorbonne, qui était alors dirigé par M. V. de Luynes, puis quelque temps après, à celui de Wurtz à l'École de médecine.

Dans le premier, il débuta par des recherches sur la mannite et sur la glycérine faites en collaboration avec M. de Luynes. C'est dans cette série de recherches que les deux collaborateurs employèrent pour la première fois comme hydrogénant, le phosphore en présence de l'acide iodhydrique. Cet excellent procédé a souvent été attribué à d'autres chimistes qui s'en sont servi après eux.

Quant Salet entra au laboratoire de Wurtz, il était l'image même de la jeunesse intelligente et aimable. Plein d'entrain, heureux, admirablement doué à la fois pour les sciences et pour les arts, il apporta dans ce laboratoire, déjà très gai et animé de l'entrain du professeur, un charme de plus, et s'y fit dès l'abord aimer de tous ceux qui le peuplaient alors : Grimaux, Gautier, Caventou, Crafts, Perrot, Ph. de Clermont, Willm, Vogt, Girard, Beilstein, Oppenheim, Lippmann, Tollens, sans compter l'excellent patron, comme nous l'appelions, aux chants duquel, sous la voûte sonore du laboratoire, répondaient souvent ceux du jeune débutant.

Les fantaisies joyeuses de l'un ou de l'autre, toujours maintenues dans une juste mesure par le respect affectueux qu'on portait au maître, étaient bien accueillies de tous. Un jour Salet s'avisait d'orner la cheminée monumentale, qui forme hotte sur une des parois du laboratoire, de deux figures symboliques représentant la Théorie et la Pratique. Il prit pour cela deux grosses bouteilles en grès et dessina au charbon et à la craie sur l'une, une figure riante et aimable, sur l'autre, un masque morose et sévère et, les drapant élégamment avec des torchons du laboratoire, pour dissimuler les goulots des bouteilles et garnir les figures, il réalisa une ornementation qui nous amusa par son originalité et par le goût qu'il y avait déployé et qui fut pendant longtemps respectée.

Les travaux n'en marchaient pas plus mal au milieu de cette activité joyeuse et dans ce milieu vivant dans lequel les idées nouvelles produisaient une riche moisson de découvertes. Salet y eut sa bonne part et fit œuvre utile dès son premier essai. A côté du chlorure de cyanogène étudié par Wurtz, liquide à 45°, on admettait l'existence d'un autre chlorure isomérique avec le premier, et qui aurait été gazeux. Salet fit disparaître de la science cette conclusion fondée sur des faits mal interprétés, en montrant qu'il n'y a pas de différence entre les chlorures liquide et gazeux, et que les états polymériques du chlorure de cyanogène se réduisent à deux, l'un solide, l'autre liquide ou gazeux, suivant la température.

Une intéressante série de déterminations de la densité de vapeur du peroxyde d'azote, faite par MM. H. de Sainte-Claire Deville et Troost, vint donner peu après à Salet l'occasion d'entrer dans la

voie de la physico-chimie, et de le faire de la façon la plus brillante et la plus féconde.

Se fondant sur la théorie moléculaire des gaz et des vapeurs, il supposa que les variations de densité observées par les deux savants chimistes, pouvaient être causées par une dissociation polymérique de la molécule Az^2O_4 , occupant, suivant la loi générale d'Avogadro et d'Ampère, 2 volumes, en deux molécules AzO^2 occupant chacune 1 volume. Il donna la formule permettant de passer des densités observées à la composition du mélange des deux espèces de vapeurs; cette formule a été appliquée depuis bien des fois dans des cas de dissociation polymérique.

Il trouva d'ailleurs une vérification frappante de son hypothèse, dans ce fait curieux que la couleur rouge bien connue de l'hyposulfite diminue lorsque la température s'abaisse; à l'état liquide, à basse température, le produit est à peu près incolore. Cette particularité pouvait s'expliquer, si l'on supposait que la molécule Az^2O_4 était incolore, la molécule AzO^2 , au contraire, colorée. Partant de cette hypothèse, on pouvait calculer quelle devait être l'intensité de la coloration à diverses températures, cette intensité devant être proportionnelle à la quantité de AzO^2 contenu dans le mélange. Salet imagina un colorimètre spécial qui lui montra d'une manière très nette, dans la limite d'exactitude que comportent les expériences colorimétriques, la concordance de l'expérience avec le calcul, ou plutôt des données colorimétriques avec celles fournies par les déterminations de densités. Il a pu vérifier aussi l'existence d'un maximum de coloration à la température prévue.

L'étude chimique de la flamme de l'hydrogène a conduit Salet à des résultats fort intéressants et l'a de plus acheminé vers la spectroscopie, le principal champ de ses recherches.

La flamme d'un gaz qui brûle, comme celle du chalumeau utilisé depuis longtemps par les minéralogistes et les chimistes, offre des zones de températures très variées et dans lesquelles se passent des réactions souvent opposées. La flamme de l'hydrogène est fortement réductrice, assez pour réduire n'importe quel composé sulfuré, l'acide sulfurique lui-même.

En effet, si on vient à la refroidir en l'écrasant contre un corps froid, alors qu'elle renferme un composé sulfuré, on voit la surface du solide se recouvrir de soufre; en même temps la partie refroidie de la flamme prend une couleur d'un beau bleu caractéristique, qui permet de reconnaître la présence d'une quantité extrêmement minime du métalloïde ou de ses composés.

En même temps, la partie extérieure de la flamme est très oxy-

danté, l'oxygène s'y transforme en ozone, l'azote en acide azotique, l'eau en eau oxygénée, et même l'iode en acide iodique.

Salet imagina, pour mettre ces singulières réactions en évidence, un appareil composé d'un petit serpentín en platine, refroidi intérieurement par un courant d'eau froide.

Lorsque cet appareil est placé dans la flamme, l'eau formée dans la combustion ruisselle à sa surface et peut être recueillie dans un tube d'essai. Dans l'eau condensée, on retrouve les produits formés.

Quant à la flamme bleue du soufre, la meilleure manière de la faire voir consiste à écraser le gaz allumé sur une nappe unie d'eau s'étalant à la surface d'une lame de platine. On peut alors examiner par la tranche la tache lumineuse qui se produit et on constate qu'elle est assez brillante pour se prêter à l'examen spectroscopique. Le phénomène est tellement sensible, que la quantité de soufre contenue dans un cheveu suffit pour le faire apparaître nettement.

L'examen spectroscopique du soufre dans ces conditions, conduisit Salet à une étude complète du spectre de cet élément, puis des autres métalloïdes. Ici encore, nous le voyons trouver des méthodes ingénieuses et nouvelles, pour se mettre à l'abri des erreurs d'expérience qui avaient compliqué les résultats obtenus par les précédents expérimentateurs.

Les tubes de Plücker, employés pour l'étude des spectres de métalloïdes, présentaient l'inconvénient de pouvoir donner, en même temps que les spectres cherchés, ceux des gaz pouvant être contenus dans les électrodes; de fait, après avoir servi pendant quelque temps, les tubes donnaient des spectres différents de ceux de la matière primitivement introduite.

Salet eut l'idée de supprimer les électrodes et d'employer ce qu'il a appelé les tubes à gaines, c'est-à-dire des tubes de Plücker dont les deux chambres sont entourées d'armatures métalliques communiquant avec les bornes d'une bobine de Ruhmkorff. L'appareil ainsi construit peut être porté au rouge dans un courant d'oxygène et purifié par cette opération. Il donne une lumière suffisamment belle, sans que l'on soit obligé de porter le gaz qu'il contient à une très haute température, si on l'observe de bout en bout, au lieu de le regarder en travers. Ces tubes sont maintenant d'un usage courant et devraient recevoir le nom de tubes Salet.

Salet s'en est servi pour la première fois, pour établir d'une manière positive un fait important, et alors encore fortement contesté, l'existence de deux spectres, l'un de lignes, l'autre de bandes ap-

partenant au même métalloïde, et ne dépendant que de la température de la vapeur. Ils correspondent, d'après l'interprétation très plausible qu'il en a donnée, à deux états polymériques de la molécule.

Nous n'insisterons pas sur les nombreuses observations faites sur le sélénium, l'étain, le phosphore, le silicium, etc., quoique dans toutes, Salet ait montré la même ingéniosité, et que pour le phosphore, il ait fait connaître le premier spectre de combustion lente.

Mais il convient de nous arrêter un peu sur ce qui concerne l'iode, dont l'étude l'a occupé jusque dans ces dernières années, tant les difficultés à vaincre, en raison des hautes températures qu'il fallait atteindre, étaient grandes.

Salet fit connaître, pour ce métalloïde aussi, l'existence de deux spectres, celui de bandes se produisant à une température relativement basse, dans le tube à gaines, et celui de lignes dans l'étincelle électrique. Il fit voir en outre que l'iode, chauffé à l'aide du chalumeau à gaz dans un tube de verre de Bohême, devient rouge de feu comme un corps solide, et qu'un fil de platine, chauffé au rouge blanc par la pile dans la vapeur d'iode, s'entoure comme d'une flamme.

Pour l'iode, comme pour le soufre, Salet interprète l'existence de deux spectres différents, de même qu'il l'avait fait pour les différences de coloration du peroxyde d'azote, par une allotropie, un changement moléculaire produit par la chaleur, la molécule se dédoublant quand elle est portée à une température assez élevée.

Les expériences de MM. Crafts et Meier ont montré depuis, que la densité de vapeur de l'iode devient moitié moindre aux températures les plus élevées qu'ils aient pu atteindre, et justifient ainsi l'interprétation due au jeune savant. Celui-ci complétant d'ailleurs plus tard ses expériences, montra qu'à ces très hautes températures, la vapeur d'iode devient incolore, et ne présente plus de spectre d'absorption. Le spectre de lignes ne serait sans doute visible que sous une épaisseur beaucoup plus grande que celle sur laquelle il lui avait été possible de faire ses observations.

Une grave objection avait été élevée contre la multiplicité des spectres d'un même élément par les expériences de M. Schuster, qui avait annoncé qu'en chauffant l'azote avec le sodium, on le rend incapable de fournir son spectre de bandes, quoique il continue à donner celui de lignes.

La réponse de Salet fut topique, et la preuve si bien faite que M. Schuster lui-même fut forcé de l'admettre. Il montra que, sous

l'action de l'effluve électrique, le sodium absorbe l'azote de telle façon, qu'après refroidissement, le tube arrête absolument la décharge, tant le vide se trouve bien fait. A chaud, à la vérité, on observe des raies, mais ce sont celles du sodium.

Récemment, M. P. A. Smith avait attribué au chlore un spectre que l'on obtient dans diverses circonstances, entre autres, lorsqu'on projette du sel dans un foyer de coke incandescent.

Salet reconnut ce spectre pour celui du chlorure de cuivre, et trouva dans cette observation le principe d'une méthode extrêmement sensible pour mettre en évidence des quantités extraordinairement faibles de ce métal. On peut, par son moyen, déceler facilement le cuivre dans les cendres du coke.

Salet réunit ses recherches sur la spectroscopie, pour en faire sa thèse de doctorat ès sciences (1872).

Entre temps, et sans interrompre les travaux que nous venons de résumer brièvement, il s'occupa d'expériences destinées à éclairer la théorie du radiomètre de Crookes. Il montra que le radiomètre est une machine thermique, en remplaçant les ailettes couvertes d'un côté de noir de fumée, par des ailettes de mica et d'aluminium chauffées par conductibilité. Dans un autre appareil, des ailettes fixes sont placées dans le voisinage d'un disque léger de mica pouvant tourner; ce dernier est mis en mouvement par l'impulsion des molécules gazeuses projetées avec des vitesses inégales, par réflexion sur les deux faces des ailettes.

L'attention de Salet devait être attirée aussi par l'admirable invention du téléphone. Il s'occupa en effet de perfectionner cet instrument, et réussit à construire plusieurs appareils qui ont donné de bons résultats. L'un d'eux était fondé sur les variations de conductibilité d'un liquide. Mais l'expérience la plus jolie qu'il ait faite dans cet ordre d'idées a consisté à mesurer l'amplitude des vibrations de la plaque téléphonique, par un procédé analogue à celui dont M. Fizeau s'est servi pour mesurer de très petites dilatations. Seulement, les anneaux de Newton produits entre la lame vibrante du téléphone et une lentille placée très près d'elle, il fallait, en raison de la périodicité du phénomène, les observer au moyen d'un disque percé de fentes, et tournant avec une vitesse convenable. Il a trouvé ainsi que l'amplitude des vibrations d'un appareil transmettant bien la parole était de $0,3 \mu$.

On doit encore à Salet une belle expérience, la dernière de celles qu'il a publiées, dans laquelle il a démontré d'une manière très nette la généralité de la loi de Stokes, qui avait été révoquée en doute dans des cas particuliers. On sait que cette loi consiste

en ce que les rayons de phosphorescence ne peuvent pas être produits par les radiations moins réfrangibles. En réalisant l'expérience des spectres croisés, et en faisant passer la lumière du premier spectre à travers une très mince cuve renfermant une solution de rouge de Magdala, par exemple, on voit à travers le deuxième spectroscope, sur un champ noir, un spectre diagonal très net et presque linéaire. La bande horizontale de lumière provenant de la phosphorescence de la solution est nettement coupée par le spectre diagonal, et se trouve toujours d'un seul côté, quelle que soit la position donnée au spectre. Si certains rayons pouvaient en fournir par phosphorescence de plus réfrangibles, il devrait s'en trouver une partie au moins de l'autre côté.

Salet a d'ailleurs fait voir à cette occasion que la loi de Stokes est une conséquence nécessaire du principe de Carnot. Si des quantités de chaleur égales prises à des températures différentes, se distinguent par leurs effets mécaniques, elles se distinguent aussi, comme l'a montré M. Pellat, pour des rayons émis par des sources à des températures différentes, par leurs actions chimiques. Ce ne serait plus vrai si, contrairement à la loi de Stokes, on pouvait transformer des rayons peu réfrangibles en rayons plus réfrangibles. Cela n'est pas plus possible qu'il ne l'est de porter un corps à une température plus élevée, au moyen de radiations calorifiques partant d'une source étant à une température inférieure.

La loi de Stokes n'est pas la seule loi naturelle à laquelle Salet ait contribué à donner toute sa valeur par une interprétation originale. On lui doit aussi d'avoir montré l'accord complet de la loi de Faraday avec la notion de valence, telle qu'elle est admise actuellement, des quantités égales d'électricité mettant en liberté des quantités de matière qui possèdent des valences égales.

Dans beaucoup d'articles publiés dans le *Dictionnaire de Chimie* de Wurtz, particulièrement dans ceux qui ont pour titre : absorption des gaz par les liquides ; affinité ; amylène et composés amyliques ; chaleur au point de vue physique et chimique ; composés citriques ; cuivre, alliages et analyse ; densités ; dialyse ; diffusion ; distillation ; ébullition ; éléments ; lécithine ; lumière, théorie, applications, photochimie, etc. ; métalloïdes et métaux ; oxygène ; ozone ; photographie ; pression, son influence en chimie ; sélénium ; soufre ; tellure et dans le premier supplément au dictionnaire, analyse spectrale ; analyse pyrognostique ; thermochimie ainsi que dans bien d'autres publications, il a exposé l'état de la science avec une lucidité remarquable, et non sans y ajouter beaucoup d'idées person-

nelles, dont la plupart se sont répandues sans qu'on en ait toujours fait remonter l'honneur à leur auteur.

On voit par les titres de ces articles, et mieux encore en les lisant, combien les connaissances et les aptitudes de Salet étaient variées et étendues. C'est dans son article sur l'acide citrique qu'il a déduit des réactions de cet acide la formule de constitution qui a été vérifiée par la belle synthèse de MM. Grimaux et Adam.

Salet a rédigé aussi pour le *Dictionnaire* de Wurtz, en collaboration avec l'auteur de cette notice, les articles : chalumeau; cristallographie; isomorphisme; polychroïsme; polymorphisme et tous les articles de minéralogie descriptive. Il était aussi compétent dans cette science qu'en chimie et en physique; aussi eut-on souvent recours à ses connaissances en le chargeant d'examiner pour cette branche trop peu cultivée les candidats à la licence ès sciences.

Il collabora activement au *Bulletin de la Société chimique*, au *Journal de physique* de M. d'Ameida, à la *Revue scientifique* où il fit paraître plusieurs conférences faites au laboratoire de Wurtz, au journal anglais : *The Laboratory*, dans lequel on trouve deux articles sur le *Coefficient de dilatation* des gaz en état de dissociation et sur la *loi de Faraday*. Ce dernier a été reproduit pour ce qu'il renferme d'essentiel dans plusieurs ouvrages, entre autres dans la *Chimie physique* de Naumann (1877, p. 684).

On lui doit d'avoir fait connaître en France les expériences de M. Crookes relatives à l'action de l'électricité sur les gaz très raréfiés. Il a fait sur ce sujet plusieurs conférences à la Faculté de médecine, à l'Observatoire et à la Sorbonne.

Il créa en 1876, avec la collaboration d'Henninger, de MM. Girard et Pabst, et continua à faire paraître depuis lors, l'*Agenda du chimiste*, recueil annuel qui rend tant de services dans les laboratoires et dans les usines et qui a été récompensé par les Sociétés industrielles de Lille et de Mulhouse. Des notices biographiques de chimistes, dont plusieurs ont été rédigées par lui même, et des résumés sur les découvertes les plus récentes demandées aux savants compétents venaient ajouter à l'intérêt du petit volume, augmenté d'ailleurs chaque année de documents nouveaux. L'année dernière Salet s'assura pour l'agenda la collaboration de M. Griner et s'occupa avec lui de la refonte de plusieurs tables.

Mais nous avons laissé Salet à son entrée au laboratoire de l'École de médecine, pour le suivre dans ses travaux, dont notre court résumé ne peut d'ailleurs donner qu'une idée très incomplète. Le jeune chimiste, après avoir passé quelques mois à Londres, au

laboratoire de M. Williamson remplaçant, dès 1897, auprès de Wurtz, comme préparateur, M. Wilm nommé chargé de cours à Lille.

Il apporta dans ses nouvelles fonctions le zèle, le soin, l'habileté qu'il mettait à tout, s'ingéniant à imaginer des appareils de démonstration commodes, des expériences frappantes, et devenant ainsi pour le brillant professeur le meilleur des collaborateurs. La tâche n'était pas toujours facile ; le maître, préoccupé de ses recherches scientifiques, était parfois peu empressé à communiquer à son préparateur le plan de sa leçon. Il fallait le poursuivre pour obtenir quelques renseignements incomplets, mais suffisant à un aide aussi dévoué et aussi intelligent. Pendant la leçon, Salet, attentif et prompt, savait toujours s'arranger pour que l'expérience fût prête au moment voulu ; il la rappelait au besoin au professeur, capable de l'oublier dans le feu de sa démonstration ; il avait en même temps à veiller sur le maître, à lui mettre en main ce qu'il fallait pour l'expérience voulue, et à le lui retirer à temps une fois qu'il avait servi, car dans son animation, Wurtz oubliait souvent qu'il tenait un objet pouvant devenir dangereux et il le brandissait, dans ses grands gestes, au risque de blesser, ou au moins d'asperger ses auditeurs et lui-même.

Salet remplit cette tâche avec succès, d'abord à la Faculté de médecine, puis à la Sorbonne, lorsque la chaire de chimie organique y fut créée pour Wurtz (1875). Là, les difficultés furent encore plus grandes. Le décret qui institua la chaire n'avait donné au nouveau professeur aucun laboratoire pour la préparation du cours, et pendant plusieurs années, il fallut faire celle-ci à l'École de médecine, et transporter pour chaque leçon, appareils et produits à la Sorbonne. La bonne volonté de Salet ne fut pas refroidie par ces difficultés, dont les nombreux auditeurs de l'éloquent professeur ne purent pas s'apercevoir. D'ailleurs, à cette époque, celui-ci attachant sans doute une importance plus grande à son cours, dans lequel il pouvait enseigner les théories nouvelles à de futurs licenciés, donnait plus de temps à son préparateur, et des indications plus précises sur le plan de ses leçons.

Salet s'exerçait en même temps à l'enseignement en faisant des cours du soir aux élèves de l'Association philotechnique, d'abord à Passy, où ses parents habitaient alors, puis à Ivry à l'institution de M. Pompée. On le voyait partir une fois tous les huit jours pour cette destination lointaine les poches bourrées de produits chimiques et cachant sous un ample vêtement les appareils qu'il avait construits dans la journée pour les montrer à ses élèves.

Ces occupations utiles et cette vie normale furent interrompues, pour lui comme pour nous tous, par la douloureuse période de la guerre. Salet resté à Paris y remplit son devoir d'abord dans les rangs de la garde nationale, à côté de son père; puis pensant rendre ainsi des services plus utiles, il se mit à la disposition du gouvernement pour partir en ballon et concourir à la défense scientifique en portant en province les découvertes faites à Paris.

Son offre fut acceptée; il fut mis rapidement, par les leçons de Godard, au courant de la manœuvre des ballons et dès le 12 octobre, il était prêt à partir. Le même jour on le charge d'installer un poste de télégraphie optique pouvant établir une communication de la province avec Paris. Il se met aussitôt à l'étude des appareils et, avec l'ingéniosité et l'esprit pratique qu'il montrait en toute chose, il les perfectionne et les simplifie. Mais alors commencent pour lui les difficultés et les mécomptes, et renvoyé de commission en commission et d'autorité en autorité, il voit le temps se passer et sa bonne volonté, comme tant d'autres alors, laissée inutile.

La catastrophe inévitable arrivée et aggravée par les horreurs de la Commune, lorsque la tranquillité fut rétablie, Salet reprit son travail avec la blessure que portait désormais au cœur tout bon Français, mais aussi avec la foi dans l'avenir de la patrie, stimulant de tant d'énergies nouvelles et d'efforts patriotiques.

C'est peu après qu'il fut reçu docteur ès sciences.

Depuis longtemps, le besoin se faisait sentir, dans nos Facultés des sciences, d'un enseignement plus vivant, plus intime, et en même temps plus varié que celui des cours magistraux, si bien que ceux-ci fussent faits. On pensa d'abord à rétablir l'agrégation, tombée en désuétude, et dont MM. Bertrand, Peligot et Vieille sont restés pendant bien des années les titulaires platoniques.

Lorsqu'un nouveau concours fut annoncé, Salet s'empressa de se faire inscrire. Mais, peu après, la création projetée d'agrégés fut remplacée par celle de Maîtres de conférences, et Salet fut nommé Maître de conférences de chimie organique (1878). Il remplit ces fonctions jusqu'à l'année dernière, complétant de la manière la plus heureuse l'enseignement des professeurs, forcément incomplet à cause de l'abondance des matières.

En 1884, lorsque Wurtz fut enlevé à l'affection de ses élèves, et à l'admiration du monde savant, Salet fut chargé d'achever le cours à peine commencé de l'illustre professeur. Il s'acquitta de cette tâche difficile de la manière la plus honorable, et eût eu certainement autant de chances pour la continuer que le méritait sa par-

faite compétence, si ses travaux ne s'étaient de plus en plus spécialisés du côté de la physico-chimie.

Il avait obtenu, depuis quelque temps déjà, de remplacer une partie des conférences de chimie organique, par des leçons de spectroscopie et de photochimie. Il avait réussi à organiser un laboratoire où plusieurs savants français ou étrangers étaient venus se perfectionner dans les méthodes spectroscopiques, ou faire sous sa direction des recherches photochimiques. Je citerai seulement M. Strobant, astronome belge, M. Eginitis, directeur de l'Observatoire d'Athènes, M. Deslandres, astronome à l'Observatoire de Paris, M. Denys Cochin, député, M. le comte A. de Gramont. Ces deux derniers travaillaient encore au laboratoire, au moment de la mort de Salet, et celui-ci les avait entretenus, dans ses derniers jours, de plusieurs projets de travaux devant être réalisés avec leur collaboration.

L'enseignement de Salet relatif à la spectroscopie, a été condensé par lui dans un bon volume publié en 1898 chez Masson. Celui-ci devait être complété par un autre, traitant des spectres d'absorption, des spectres ultra-rouges et ultra-violets, de la spectroscopie céleste et de la spectroscopie théorique. De nombreuses notes avaient été préparées pour ces diverses parties; mais il est bien douteux qu'il soit possible maintenant d'achever l'ouvrage qu'il eût été si désirable de voir paraître. Salet ne l'avait pas perdu de vue; et lorsqu'il avait obtenu enfin d'être chargé d'un cours de physico-chimie (1893), il avait compté terminer son ouvrage, tout en préparant certaines de ses leçons.

Il n'en a malheureusement pas été ainsi, et le cours commencé en mars 1894 avec un succès qui allait en grandissant, auprès de l'auditoire nécessairement restreint que peuvent attirer les leçons sortant du cadre strict des programmes d'examen, fut interrompu par une indisposition du professeur, à la veille des vacances de Pâques. Celles-ci n'étaient pas terminées, que l'indisposition se changea en un mal foudroyant, et que Salet, se rendant parfaitement compte de la gravité de son état, s'écriait : « Mon pauvre cours, je ne le finirai pas. »

C'est ainsi qu'à tous les regrets que nous laisse le savant distingué, l'ami excellent et sûr, se joint le douloureux sentiment que fait éprouver une œuvre utile et belle, entreprise avec courage, continuée avec foi et désintéressement, et interrompue par la mort implacable alors qu'il semblait indispensable qu'elle durât quelque temps encore pour se consolider définitivement.

Puisse le cours de physico-chimie, commencé avec une compé-

tence si grande par Salet, être repris sans une trop longue interruption et la Faculté des sciences ne pas être privée définitivement d'un enseignement si nécessaire.

Dans ce qui précède, c'est surtout l'activité scientifique de Salet que nous avons cherché à mettre en lumière. Mais à côté du savant, il y avait un homme chez lequel la vie de famille et d'intérieur tenait une grande place. Marié en 1873 avec une femme dont les goûts étaient en parfaite harmonie avec les siens, il en eut trois enfants, deux filles et un fils, qu'il entourait d'une sollicitude presque maternelle. Peut-être même a-t-il pris le germe de sa dernière maladie en soignant et en veillant l'un d'eux atteint de la grippe. Au milieu de ses travaux de laboratoire, il aimait à se sentir comme dans la société des siens, et une photographie de sa femme et de ses enfants encore aujourd'hui pendue au mur, dans l'une des petites pièces de la maison de la rue Saint-Jacques destinée à être prochainement démolie pour les constructions de la nouvelle Sorbonne, nous permet de deviner les trésors d'affections qui remplissaient son cœur pour eux. Aussi était-il attentif à tout ce qui pouvait leur faire plaisir. C'est afin de satisfaire le goût de sa femme pour la campagne qu'il acheta à Courteilles, dans l'Eure, non loin des sources de l'Avre, que la Ville de Paris est venue détourner en grande partie, une belle propriété où il construisit une maison en style du *xvi^e* siècle (il ne permettait pas qu'on l'appelât un château).

Petit-fils d'architecte, ayant hérité de son grand-père et de son père, un goût naturel pour la construction et la décoration, il étudia et soigna jusque dans ses plus petits détails la maison qu'il rêvait pour les siens et pour ses amis. Je n'ai pu y voir sans émotion, la chambre style Louis XIV garnie de beaux meubles de l'époque, qu'il avait destinée à Wurtz et que celui-ci ne devait jamais occuper.

On a parfois reproché à Salet, et ses amis eux-mêmes ont regretté, le temps qu'il a consacré à ces constructions et à ces arrangements, un peu aux dépens de sa production scientifique; Mais tout en aimant profondément la science et en ne l'oubliant jamais dans ses préoccupations, il ne lui aurait pas sacrifié ce qu'il jugeait utile à sa famille. Il ne pouvait pas prévoir non plus que le temps lui serait mesuré si court, et qu'il serait enlevé aux siens et à ses travaux, au moment même où il avait repris ceux-ci avec une nouvelle ardeur et un nouveau succès.

Il avait soigné avec amour l'installation du laboratoire et de la

salle de conférences qu'on avait disposés pour lui dans les bâtiments de la nouvelle Sorbonne. Il les a vu terminés et devait en prendre possession prochainement. Comme tant d'autres, comme Wurtz, comme Debray, il n'a eu que la vue lointaine de la Terre promise et les moyens de travail qu'il avait cru préparer pour lui et pour ses élèves serviront à d'autres. Ce n'eût pas été pour lui une raison de regretter la peine qu'il s'était donné, car il était toujours préoccupé de se rendre utile et s'oubliait en pensant aux autres. Il en a donné bien des preuves touchantes par la sympathie effective qu'il témoignait à ses amis, ou même à ses relations, malades ou dans le deuil. Dans sa dernière maladie, alors qu'il était assez souffrant pour qu'on eût fait venir un interne pouvant lui donner des soins de chaque instant, il pria sa femme de chercher pour le jeune médecin un volume intéressant qu'il lui désigna; un peu plus tard, il lui parla de sa lecture, en lui rappelant quelques-uns des passages qui l'avaient le plus frappé.

Il recommanda aussi qu'on remit à un jeune chimiste de ses amis des billets de concert du Conservatoire, dont il disposait souvent en faveur du « laboratoire » comme il disait, entendant par là celui de chimie organique, et cela presque au moment où faisant un douloureux retour sur lui-même il disait : « Il me semblait pourtant qu'il me restait encore beaucoup à faire. »

Il pensait alors, sans doute à sa femme et à ses enfants qui avaient si grand besoin de ses soins affectueux, à ses vieux parents dont, l'année précédente, on avait joyeusement célébré la noce d'or.

Que deviendrait cette vie de famille dont il avait été le centre et à laquelle par son entrain, son esprit, sa gaieté, en même temps que par ses qualités sérieuses, il avait su donner tant de charme ?

Il pensait aussi à ses travaux interrompus, à l'œuvre scientifique de toute sa vie qui restait inachevée faute de quelques années ou même de quelques mois. Mais il ne laissa échapper aucune plainte.

Ce qu'il pouvait regretter d'ailleurs, c'était l'œuvre en elle-même et non les satisfactions d'amour-propre que son achèvement aurait pu lui apporter. Modeste et désintéressé, il a vu plus d'une fois les récompenses qui lui étaient dues enlevées par de plus pressés. Il put en être froissé; il n'en a jamais voulu à personne. Il allait tranquillement son chemin, dans la science comme dans la vie, ayant devant les yeux son idéal dont il ne se détournait pour plaire à qui que ce fût, pas plus que pour acquérir un avantage personnel.

Aussi, après avoir été placé en février 1877 et en juin 1878 en troisième et quatrième lignes sur la liste de présentation à des

places vacantes dans la section de chimie de l'Académie des Sciences vit-il son nom disparaître de la liste, en raison de la direction de ses travaux qui s'éloignaient de plus en plus de la chimie proprement dite, sans être pour cela accueilli sur les listes de la section de physique.

En 1877, il fut nommé vice-président de la Société chimique et membre du Conseil de la Société de physique en 1880. Il était aussi membre de la Société philomathique.

A l'Exposition universelle de 1878, il reçut une médaille d'argent pour ses appareils et dispositifs expérimentaux : tubes spectraux à gaine et à bouts; appareils pour condenser les produits solides ou liquides existant dans les flammes, pour la recherche du soufre et du phosphore; pipette à gaz sans aspiration; fiole à laver et compte-gouttes; régulateur de température; colorimètre; pompe à mercure, etc.

On voit que Salet n'a pas été gâté par le succès et que, s'il avait moins aimé la science pour elle-même et pour les jouissances pures qu'elle procure, il aurait pu se laisser décourager plus d'une fois et détourner vers d'autres occupations. C'eût été d'autant plus excusable qu'il était doué de manière à réussir également bien dans tout ce qu'il entreprenait. Il dessinait fort bien et de presque toutes ses promenades, de ses voyages surtout, il rapportait des croquis remplis de goût et d'un véritable sentiment de la nature.

Dans ces dernières années, la facilité donnée par les nouveaux procédés photographiques de recueillir des souvenirs en grand nombre des pays que l'on visite, même après un rapide passage, l'avait séduit, et il en a fait une collection nombreuse dans laquelle le point de vue, l'heure, l'éclairage sont toujours choisis de manière à leur donner un véritable intérêt.

Il était aussi fort bon musicien et c'était un vrai plaisir, quand il était à son harmonium, de l'entendre jouer de mémoire tout ce qu'on pouvait lui demander; musique classique ou religieuse, opéras, il se rappelait tout ce qu'il avait entendu et vous transportait avec lui dans ce monde enchanté où l'on s'élève d'autant plus facilement que la musique est entourée de moins de préparatifs et de distractions extérieures. Il ne se bornait pas à redire des morceaux connus, et dans ses moments de tristesse, il s'épanchait sur son instrument en chants d'une pénétrante douleur.

Pour lui la musique exprimait véritablement les sentiments, les émotions, et c'est peut-être par ce langage sans paroles qu'il a permis de pénétrer le plus profondément dans sa vie intérieure qu'il voilait avec tant de soin.

NOTICE SUR GEORGES SALET.

J'ai cherché, dans ces quelques lignes, à rappeler le savant et les grandes qualités de l'homme, du père et de l'ami. Je sens que je suis resté au-dessous de la tâche et que je n'ai donné de lui qu'une image bien imparfaite. Il monte dans mes souvenirs d'une amitié de trente ans pénétré du charme de cette nature simple et et brillante, et rempli du sentiment douloureux du regret qu'ont faite en lui la science française, sa famille et

XXXI

aux du

tache et

LISTE DES NOTES ET MÉMOIRES

PUBLIÉS PAR G. SALET :

1. Sur l'emploi de l'acide iodhydrique en chimie organique, en collaboration avec M. de Luynes [*Bull. Soc. chim.* (2), t. 1, p. 166].
2. Sur le chlorure de cyanogène liquide (*C. R.*, t. 60, p. 535).
3. Sur la coloration du peroxyde d'azote (*C. R.*, t. 67, p. 488).
4. Sur la recherche du soufre (*C. R.*, t. 68, p. 440).
5. Sur les spectres du soufre (*C. R.*, t. 73, p. 559).
6. Sur les spectres du sélénium et du tellure (*C. R.*, t. 73, p. 742).
7. Sur les spectres de l'étain et de ses composés (*C. R.*, t. 73, p. 862).
8. Sur le spectre du phosphore et sur ceux des composés du silicium (*C. R.*, t. 73, p. 1056).
9. Sur les spectres d'absorption de la vapeur de soufre (*C. R.*, t. 74, p. 865).
10. Sur la lumière émise par la vapeur d'iode (*C. R.*, t. 74, p. 1249).
11. Sur le spectre primaire de l'iode (*C. R.*, t. 75, p. 76).
12. Sur la flamme de l'hydrogène et sur la réaction spectroscopique du soufre [*Bull. Soc. chim.*, t. 14, p. 182].
13. Sur les spectres des métalloïdes [*Ann. Chim. Phys.* (4), t. 28, p. 5].
14. Sur la disposition des bandes dans les spectres primaires (*C. R.*, t. 79, p. 1229).
15. Sur la présence de l'acide iodique dans les flammes iodées (*C. R.*, t. 80, p. 884).
16. Sur le spectre de l'azote (*C. R.*, t. 82, p. 223).
17. Sur les spectres des métaux alcalins dans les tubes de Geissler (*C. R.*, t. 82, p. 274).
18. Sur les expériences faites avec la balance de Crookes (*C. R.*, t. 82, p. 1500).
19. Sur la cause des mouvements du radiomètre (*C. R.*, t. 83, p. 968).
20. Sur le mouvement gazeux dans le radiomètre (*C. R.*, t. 83, p. 274).

21. Sur la téléphonie (*C. R.*, t. 86, p. 400).
22. Sur la téléphonie (*C. R.*, t. 86, p. 471).
23. Sur la densité de vapeur du sulfure d'ammonium (*C. R.*, t. 86, p. 1080).
24. Sur l'amplitude des vibrations téléphoniques (*C. R.*, t. 95, p. 178).
25. Sur les spectres multiples et sur l'allotropie des hautes températures [Association française (*Congrès de Nantes*, 1875)].
26. Transparence de la vapeur d'iode [*Bull. Soc. chim.* (2), t. 34, p. 674].
27. Sur la flamme bleue du sel commun et la réaction spectroscopique des sels de cuivre (*C. R.*, t. 110, p. 280).
28. Sur la loi de Stokes. Sa vérification, son interprétation (*C. R.*, t. 115, p. 283).

Traité élémentaire de spectroscopie. Un volume in-8°; G. Masson, 1888.
Agenda du Chimiste (1877 à 1894). Un volume in-18; Hachette et C^{ie}.



Charles Marignac



Charles Masignac

NOTICE
SUR LA VIE ET LES TRAVAUX
DE
JEAN-CHARLES GALISSARD DE MARIGNAC
PAR
M. E. ADOR

Jean-Charles Galissard de Marignac naquit à Genève le 24 avril 1817. Il descendait d'une famille noble du Languedoc qui s'était réfugiée dans nos murs au XVIII^e siècle (1). Son père, Jacob de Marignac, remplit de hautes charges dans la République : il fut juge à la Cour de Justice pendant six ans et Conseiller d'Etat pendant quinze ans.

Par sa mère, il était le neveu d'un savant de grand mérite, Augustin Le Royer. Ce dernier habitait ainsi que la famille Marignac une maison où il possédait une pharmacie renommée. Le Royer jouissait d'une juste réputation comme chimiste et physiologiste ; son laboratoire servait de lieu de réunion aux savants genevois les plus illustres de l'époque, qui venaient s'y entretenir de leurs recherches réciproques. Prevost, De Candolle, le Dr Gosse passaient de longues heures dans l'humble logis des Rues-Basses, où Jean-Baptiste Dumas, le futur secrétaire perpétuel de l'Académie des Sciences, faisait alors ses premières études. On comprend l'attrait que devait exercer sur l'âme d'un jeune homme bien doué ce milieu scientifique. Dumas, lui, n'en perdit jamais le souvenir ; il le garda vivant jusqu'à la fin de sa vie et ne tarissait pas en éloges sur ce qu'il devait aux conseils et aux lumières de ce cénacle d'hommes

(1) La famille Marignac descend d'un Pierre Galissard, seigneur de Marignac, près Vézénobres, en Languedoc, dont le fils du même nom, et venant d'Alais, fut reçu bourgeois de Genève en 1793.

distingués, ainsi qu'à M^{me} de Marignac, qu'il regardait comme une seconde mère.

De bonne heure Charles Marignac montra du goût pour les mathématiques, qui plaisaient à son esprit clair et méthodique. Après avoir suivi dans sa ville natale les cours de l'Académie, il entra à l'École Polytechnique de Paris; deux ans après, en 1835, il en sortait avec le premier rang. De 1837 à 1839, il étudia à l'École des Mines, et fut chargé de missions scientifiques en Suède, en Norvège, en Danemark et en Allemagne. Il y fit la connaissance de Berzélius, Liebig, Wöhler, etc. Ses cahiers de voyage illustrés parfois de croquis, témoignent de la conscience qu'il mettait dans l'accomplissement de sa tâche : examen approfondi des terrains, analyse des roches, description de machines avec dessins à l'appui, il n'oublie rien et rien n'échappe à son coup d'œil investigateur. En récompense du soin avec lequel il avait rédigé ses rapports, le ministre lui remit à deux reprises des ouvrages de prix. Le seul travail d'ingénieur que Marignac ait publié n'est que la description d'une machine soufflante à colonne d'eau construite par Henschel à Cassel en 1832, et employée en Westphalie dans l'usine de fer de Veckerhagen, il se trouve dans les *Annales des mines*, 1842, t. I, p. 69, sous sa signature suivie « d'élève ingénieur des mines » ; il eut l'occasion de la voir dans son voyage en Allemagne et cette description fit partie probablement du rapport que les élèves étaient tenus de remettre, sur les voyages pour lesquels ils recevaient des subsides. Une remarque inscrite dans ses notes de voyage sur Bruxelles dévoile son caractère renfermé et ses goûts de solitude ; il écrit : « Les boulevards qui conduisent au jardin botanique sont encore une plus jolie promenade que le Parc, car on n'y rencontre personne. »

Cependant le jeune ingénieur se sentait de plus en plus attiré vers les études de chimie : il passa l'hiver de 1840 à Giessen, dans le laboratoire de Liebig. Le gouvernement français ne voulut point laisser s'éloigner un savant qui s'était déjà fait connaître par de si brillants débuts. Brongniart vint le chercher en Allemagne, et lui offrit une place à la manufacture de Sèvres, en remplacement de Malaguti. Cette place très convoitée n'était qu'une première étape à de hautes fonctions (1), mais Marignac ne l'occupa que pendant six mois. Genève, qui n'avait point oublié les mérites de l'ancien étudiant de l'Académie, le rappelait dans ses murs, lui proposant

(1) Dumas lui avait proposé de faire à sa place le cours d'analyse et de métallurgie à l'École centrale.

la chaire de chimie occupée jusqu'alors par M. Delaplanche. La paie offerte était modeste, très modeste, la position modeste aussi. Marignac n'hésita pas ; renonçant sans regret à un avenir qui s'annonçait brillant, il préféra aux honneurs qui l'attendaient en pays étranger, la fonction d'humble professeur dans sa ville natale. Il se montrait fidèle aux principes de devoir et de désintéressement qui l'ont guidé pendant toute sa carrière.

Il fut nommé professeur de chimie en 1841, de minéralogie en 1845, et il enseigna sans interruption jusqu'à la fin de l'année 1878, où l'état de sa santé le força à donner sa démission. En dehors de ses heures de cours il travaillait à son laboratoire sans trêve ni repos, ne se préoccupant ni du médiocre aménagement des locaux ni de leur humidité, ni de la lumière souvent insuffisante. Dumas qui n'avait cessé de le suivre pendant le cours de ses études à Paris, et de lui témoigner la plus touchante affection, lui écrivait en 1840 : « Tâchez de ramasser quelque part un peu de ce feu sacré qui ferait de vous un homme au grand complet, car vous avez tout, excepté la volonté de faire usage de vos forces. » — Ce feu sacré, Marignac l'acquiesça bien vite.

Marié en 1845 (1), c'est à peine s'il consent à s'éloigner pendant quelques jours de son laboratoire ; il emporte chaque matin un petit pain qu'il dévore à la hâte, ne pouvant se décider à interrompre ses travaux au milieu du jour. Il paye de sa poche une foule d'instruments ; les frais de laboratoire sont entièrement à sa charge. Rien ne saurait le détourner de ses patientes investigations. Il voudrait être ignoré et oublié de tous, et cependant on l'oublie si peu qu'Arago en 1841 lui écrivait au nom de l'Académie des Sciences, sollicitant son concours pour la fixation de la composition de l'air, et que le gouvernement français, tout en l'autorisant à accepter la chaire de chimie à Genève, lui permettait exceptionnellement de garder le titre d'Ingénieur des mines. « En principe, lui écrivait à ce sujet le ministre des Travaux publics, l'Administration ne peut admettre qu'il soit permis à un ingénieur de quitter le service de l'État au moment où il peut lui être utile, et de conserver en même temps le titre d'ingénieur dans un corps dont il se sépare de fait, toutefois, Monsieur, en ce qui vous concerne, appelé comme vous l'êtes, par le gouvernement d'une nation amie de la France, à remplir dans son sein une mission honorable, la

(1). Il épousa en 1845 Marie Dominico, dont il eut cinq enfants dont un décédé en bas âge. Edouard, son second fils, né en 1849, entra à l'École polytechnique, mourut pendant le cours de ses études en 1871.

question change de face. Le gouvernement français ne peut voir qu'avec faveur que le gouvernement de Genève vienne chercher en France les hommes auxquels il confie le soin de répandre les lumières de la science, et, en remplissant avec distinction le poste qui vous est confié, ce sera encore un service indirect que vous rendrez à la France. »

La France devait à son tour reconnaître le mérite de son élève, puisqu'elle lui accorda plus tard (1886) le titre de membre correspondant de l'Institut. Mais l'activité de Marignac porta ses fruits dans sa patrie. Pendant 31 ans il fit partie du comité de rédaction de la *Bibliothèque universelle*, *Archives des sciences physiques et naturelles*, fut plusieurs fois doyen de la Faculté des Sciences, mais il refusa toujours d'être nommé recteur de l'Académie. Il avait l'effroi de toutes les positions honorifiques, de tout ce qui pouvait attirer les regards sur lui.

Il poursuivait ainsi ses travaux loin du monde et du bruit, lorsqu'une catastrophe irréparable vint le frapper au cœur. Son second fils, Édouard, emporté par une maladie cruelle, mourut en 1874, au moment où il allait terminer ses études à l'École Polytechnique; il disparut en pleine jeunesse, on peut dire même en pleine gloire, car ses facultés exceptionnelles avaient forcé l'attention du monde savant à Paris comme à Genève. On comprend ce que fut pour Marignac une telle séparation; il la supporta avec une douceur et avec une résignation vraiment admirables. On eût dit pourtant qu'à dater de ce jour quelque chose s'était brisé en lui; il reprit ses études favorites, mais elles n'avaient plus sans doute le pouvoir d'absorber toutes ses pensées et d'endormir le souvenir.

Lorsqu'en 1873 l'Académie de Genève se transforma en Université, il lui fallut quitter ce vieux laboratoire où s'étaient écoulées ses plus belles années de travail. Il ne dit pas adieu sans regret à cette méchante cuisine enfouie dans le sous-sol, sombre en plein midi, avec ses cornues de grès ou de verre qui lui donnaient l'air d'une officine d'alchimiste (1). Pendant cinq ans encore il continua son enseignement, puis après avoir donné tous ses soins à la construction et à l'aménagement de nouveaux laboratoires, il trouva qu'il était temps que de plus jeunes prissent sa place.

Il reconnaissait la nécessité que le professeur s'occupe des étudiants au laboratoire, sa timidité s'en effarouchait; la chimie organique dans son développement incessant, ne lui était plus très familière, il s'était déjà fait remplacer par son gendre pour la chi-

(1) *Journal de Genève*, 17 avril 1894.

mie organique et par M.-D. Monnier pour l'analyse et la chimie physiologique depuis 1874; professeur lui donnait toujours plus d'émotion lorsqu'il reprenait ses cours après les vacances, ce qui était probablement dû à la maladie qui commençait son œuvre, et un léger tremblement des mains, dû à la même cause, le gênait, mais surtout il voulait pouvoir consacrer tout son temps à ses recherches.

En 1878 il adressa sa démission au Conseil d'État, et poursuivit le cours de ses travaux dans un laboratoire aménagé dans sa maison de la rue Senebier. Il y passa encore de belles heures et y termina des travaux importants, mais la maladie qui devait l'enlever lui fit bientôt sentir ses premières atteintes sérieuses: il dut renoncer à monter dans sa retraite favorite. Ce fut pour lui un indicible déchirement: habitué à vivre avant tout pour la science, il se trouva soudain privé de ce qui faisait le suprême intérêt de son existence. Pendant de longs mois, pendant des années il se traîna de son lit à son fauteuil, cherchant à tuer le temps en lisant ou en suivant dans les airs la fumée de son cigare. Il connut alors les trésors de tendresse et de dévouement que recèle un cœur de femme; il respira l'atmosphère d'affection créée autour de lui par ses enfants et ses petits-enfants. Mais pour lui sans doute sa vraie vie s'était terminée le jour où il avait dû abandonner ses travaux et rien ne saurait exprimer la mélancolie de ces dernières années, toutes de privations et de souffrance...

Ces souffrances physiques, Marignac les supporta avec vaillance, mais qui pourrait sonder les tortures morales auxquelles il a été en proie, car il conserva jusqu'au bout son intelligence pleine et lucide.

La mort qu'il avait enfin tant appelée de ses vœux mit un terme à son douloureux esclavage, le 15 avril 1894.

Si Marignac a laissé une trace profonde dans le domaine de la science, il n'en laissera pas une moindre dans le cœur de tous ceux qui l'ont approché. Cet homme doux et silencieux savait si bien se faire comprendre, aimer et respecter! Il avait en partage, à côté des dons les plus rares de l'intelligence, cette vertu plus rare encore, cette fleur à l'exquis parfum, la modestie.

Les honneurs qu'il cherchait si peu vinrent cependant le trouver. Il fut nommé docteur en médecine de l'Université d'Heidelberg et de Bâle, chevalier de Saint-Maurice et de Saint-Lazare, associé étranger de la Société royale de Londres, membre d'honneur de la Société de chimie de Berlin, etc., etc., mais il arrêta à deux reprises différentes les démarches de ses amis qui auraient voulu

lui faire décerner la Légion d'honneur. Nous connaissons certain tiroir où il entassait avec un dédain non dissimulé, toutes ses distinctions si peu désirées. Deux d'entre elles seulement semblèrent lui causer de la satisfaction : la grande médaille de Davy, que la Société royale de Londres lui attribua en 1886, et l'ordre civil du Mérite de Prusse que l'empereur lui décerna en 1888.

Mais à côté de cette modestie qui donnait un si grand charme à sa physionomie, Marignac possédait une vertu non moins précieuse : la probité scientifique. Cette probité scientifique était le corollaire de sa probité morale : nul ne sut apporter même à propos des actes de sa vie privée un tel amour, une telle patience dans l'accomplissement de son devoir. Marignac avait, comme on l'a très bien dit, le calme dans la force, et quelle mesure, quel tact, quelle modération ! Souvent en écoutant ses réflexions sur les affaires publiques, nous nous sommes pris à admirer cet esprit clair, tolérant ; il n'a jamais voulu remplir aucune charge publique, il eût fallu se mettre en avant, sortir de la sereine sphère que le savant s'était tracée, mais n'a-t-il pas par son enseignement et sa carrière scientifique rendu à son pays des services de l'ordre le plus élevé ?

Ce que fut le cours de Marignac, d'autres l'ont déjà dit mieux que nous ne saurions le faire. Un de ses anciens élèves déclarait qu'après quarante années révolues il avait gardé « un souvenir vivant encore et enthousiaste de cet enseignement admirable de puissance et de clarté ». Cet ancien élève, M. Marc Debrit, s'exprime ainsi dans un article ému et charmant du *Journal de Genève* (1) : « Le cours lui-même était un modèle de méthode et de clarté. Il n'y avait pas un mot à y retrancher, et la sténographie seule était capable de suivre sans en rien omettre cette parole nette, précise, nullement rapide, mais ne se reprenant jamais, et disant juste ce qu'il fallait dire sous la forme la plus succincte et la plus parfaite. Même pour un futur littérateur, il y avait là beaucoup à apprendre, car si nous ne craignons pas de faire sourire ceux qui ont connu Marignac comme le plus silencieux des hommes, un de ceux qui ne seront pas jugés sur les paroles qu'ils ont perdues, nous dirions qu'il avait le don de l'éloquence, de la plus rare peut-être, celle de la clarté. Nous avons conservé les cahiers écrits sous sa dictée, et plus d'une fois, en les feuilletant d'une main qui se souvient, plutôt que d'une main qui cherche, nous avons été surpris d'en voir jaillir la lumière aujourd'hui comme il y a quarante ans.

(1) *Journal de Genève*, 17 avril 1894.

« Chacun sait que la chimie a beaucoup progressé depuis ce temps-là ; cette science n'est plus celle qu'il nous enseignait. Et cependant les fondations qu'il a posées sont encore solides ; elles sont à l'abri de l'épreuve des temps parce qu'elles sont enfoncées dans le sol natif qui est la solidité même. »

Si on jette un coup d'œil sur les très nombreux travaux que Marignac a publiés pendant ses quarante-cinq années d'activité scientifique, on s'aperçoit vite qu'il a toujours poursuivi le même but avec une énergie constante et remarquable.

Après avoir terminé ses seules recherches sur la chimie organique, sur l'acide phthalique et l'action de l'acide nitrique sur la naphthaline, commencées probablement sous l'influence de Liebig et dans son laboratoire de Giessen, dès 1842, fixé à Genève, il commence la série des travaux qui ont établi sa réputation universelle, il publie son premier mémoire sur les poids atomiques, recherches entreprises dans le but de se rendre compte du plus ou moins d'exactitude de la loi de Prout, hypothèse qu'il ne veut ni accepter, ni rejeter sans un examen approfondi, mais qui le séduit par sa simplicité théorique et pratique. Comme il le dit, dans une de ses publications : « La science gagne plus à la démonstration d'une théorie ancienne, mais qui ne reposait que sur des hypothèses, qu'à la création d'une théorie nouvelle, quelque brillante qu'elle soit, si elle n'est pas elle-même basée sur des preuves rigoureuses. »

Marignac regardait lui-même ce premier travail sur les poids atomiques du chlore, du potassium et de l'argent, comme son point de départ et cela ressort du fait qu'il avait intentionnellement omis de signaler ses travaux précédents, dans la note bibliographique qui fut publiée à propos de l'exposition de Zurich sur les recherches originales des savants Genevois.

Toute l'activité scientifique de Marignac a été dirigée vers ce but : établir les poids atomiques avec la plus grande exactitude possible ; presque tous ses travaux s'y rapportent directement ou indirectement, soit qu'il s'occupe, avec une compétence incontestée, de recherches cristallographiques, qui avaient pour objectif de trouver de nouvelles preuves à l'appui de la théorie de Mitscherlich sur l'isomorphisme, et d'arriver par là à fixer les formules d'une série de combinaisons, comme l'acide silicilique, titanique, tungstique, la zircone, etc., de là sont sorties ses importantes recherches sur les fluosilicates, fluotungstates, fluozirconates, fluostannates, etc., soit qu'il s'occupe de la composition de quelques substances et de la diffusion des dissolutions salines, ques :

tions qu'il étudiait accessoirement; mais le but principal qu'il poursuivait était d'établir les conditions dans lesquelles on peut obtenir des substances pures, le cauchemar du chimiste qui travaille sur les poids atomiques, et d'autres aussi; soit qu'il poursuive, avec la patience et l'énergie que l'on sait, ses recherches sur les terres rares, qui ne sont qu'une suite de sa détermination des poids atomiques du cérium, lanthane et didyme, « un travail de bénédictin expérimenté », comme disait Sainte-Claire Deville; presque son dernier travail a été la revision de quelques poids atomiques, bismuth, manganèse, zinc et magnésium (1883).

Ses travaux étendus sur la chaleur spécifique des solutions salines (1871-1873) ont été entrepris dans le but de trouver des relations stéchiométriques. Il n'y a guère que ses travaux minéralogiques, son mémoire sur l'ozone, celui sur le pendule de Foucault et celui sur l'acide sulfurique et ses hydrates qui ne se rattachent pas au but qu'il poursuivait et encore ce dernier s'y rattache-t-il dans une certaine mesure, car c'est à propos de son étude sur les chaleurs latentes de volatilisation qu'il eut besoin d'acide sulfurique monohydraté pur.

Marignac se tenait au courant de tout, et esprit très ouvert, il fut parmi les premiers des chimistes de langue française à adopter (1865) la nouvelle notation chimique reposant sur les poids atomiques; il s'intéressa vivement aux grandes discussions qui eurent lieu, sur la dissociation en général et sur la théorie d'Avogadro, qu'il soutenait et qu'il appuya de ses recherches (mémoire sur la chaleur latente de volatilisation du sel ammoniac). Il faut bien remarquer ici que Marignac a toujours calculé les poids atomiques en se rapportant à l'oxygène, égal d'abord à 100, d'après Berzélius, puis égal plus tard à 16, et que dans son dernier travail de 1883 sur ce sujet, il a encore appuyé avec force et clarté sur les avantages qu'il y avait à les calculer sur l'oxygène et non pas sur l'hydrogène, ce que presque tous les chimistes reconnaissent aujourd'hui.

Le meilleur témoignage que nous puissions donner de l'effet produit sur le monde scientifique par la conscience et l'exactitude dont Marignac avait donné la preuve dans ses premiers travaux (1842 et 1843), c'est de citer ce que des maîtres comme Dumas et surtout Berzélius lui écrivaient le premier en 1842, le second en 1844.

Dumas, qui était en relations constantes avec Marignac, l'encourageait de toutes ses forces, applaudissait à ses efforts et lui écrivait : « Il vous faut mettre l'équivalent du chlore hors de toute

contestation, celui-ci déterminé, vous tenez tous les métaux par leurs chlorures, » et Berzélius, après avoir pris connaissance de ses premières recherches sur les poids atomiques, lui écrit, en français, textuellement : « Je mets le plus haut prix sur vos expériences concernant les poids atomiques, la patience avec laquelle vous répétez chaque expérience un grand nombre de fois, la sagacité avec laquelle vous variez vos méthodes et la manière consciencieuse avec laquelle vous donnez les nombres dictés par la balance doivent vous assurer de la confiance entière des chimistes. Mais le but de ma lettre n'est pas de vous faire des compliments si bien mérités, mais de vous prier au nom de la science à laquelle nous nous sommes tous deux dévoués, de vouloir bien entreprendre le travail difficile, mais du plus haut intérêt pour la science, d'examiner les poids atomiques de tous les corps simples de la même manière consciencieuse qui caractérise les déterminations que vous avez données jusqu'à présent, car il faut bien mettre la couronne à une œuvre que vous avez si bien commencée et il est d'un grand poids que ces déterminations soient faites par la même personne avec le même degré de précision.

« Si comme je l'espère vous voudriez bien sacrifier votre temps à ce travail que la science demande à haute voix, je vous supplie de supprimer toute idée de multiples; il est évident, en comparant les poids atomiques approximés que nous avons, qu'il s'y trouve des rapports multiples, mais il ne s'ensuit point que tous doivent être des multiples (de l'hydrogène). Les propriétés chimiques partageant les métaux en plusieurs groupes, il est possible que si des rapports multiples existent réellement, chaque groupe peut avoir un nombre fondamental particulier sans même que ce nombre se retrouve dans un poids atomique quelconque, car il n'est pas nécessaire que notre planète renferme des échantillons de toutes les substances simples dont l'univers est créé. »

En terminant sa lettre, Berzélius dit : « Je réitère ma prière que vous voudriez bien faire le grand service à la science d'entreprendre le travail susmentionné, pour lequel je ne connais personne qui, par ses travaux publiés, s'est montré aussi digne de la confiance générale que vous. Je regrette de n'avoir point pu prévoir, lors de votre visite à Stockholm (1839) que celui que je présentais comme un ingénieur des mines devait sitôt commencer à occuper une place élevée dans la chimie. »

Marignac a déterminé les poids atomiques de 28 ou 29 éléments, si l'on y comprend son gadolinium, et auxquels on pourrait encore

ajouter l'oxygène, qui est à la base de tous les calculs; ce sont par ordre alphabétique :

| | | |
|----------|-------------|------------|
| Argent, | Didyme, | Potassium, |
| Azote, | Erbium, | Silicium, |
| Barium, | Gadolinium, | Strontium, |
| Bismuth, | Iode, | Tantale, |
| Brome, | Lanthane, | Terbium, |
| Calcium, | Magnésium, | Titane, |
| Carbone, | Manganèse, | Ytterbium, |
| Cérium, | Nickel, | Zinc, |
| Chlore, | Niobium, | Zirconium. |
| Cobalt, | Plomb, | |

Il faut remarquer que Marignac a toujours travaillé seul, sans collaborateur, sans assistant, ni même de garçon de laboratoire et on est étonné que dans ces conditions il ait pu mener à bien un si grand nombre de travaux, avec cette conscience, cette exactitude qui est le cachet suprême de toutes ses recherches, grandes ou petites, importantes ou d'un intérêt tout local, comme nous en trouvons encore la preuve dans ses analyses sur les matières organiques contenues dans l'eau du Rhône et du lac de Genève, dosables par le permanganate de potasse, qu'il fit de 1882 à 1884. Non content de doser journellement, il fit nombre d'expériences de contrôle, préparant de l'eau pure par tous les moyens possibles, et fixant les conditions exactes dans lesquelles il fallait se placer pour obtenir la plus grande exactitude possible.

Signalons encore les remarques critiques, qu'il faisait avec une science impeccable et une grande clarté, à propos de nombreux mémoires dont il rendait compte dans les *Archives des Sciences physiques et naturelles* et donnons maintenant une analyse succincte de ses principaux travaux.

M. Ador passe ensuite en revue les travaux de M. de Marignac en les faisant suivre de commentaires très remarquables que le défaut de place nous oblige, à notre grand regret, à passer sous silence (1).

(1) On trouvera dans les *Archives des sciences physiques et naturelles de Genève* (t. 32, p. 5 et 183) la notice biographique publiée *in extenso*.

LISTE DES PUBLICATIONS SCIENTIFIQUES

de Jean-Charles GALISSARD de MARIGNAC

- Analyse du minerai de cobalt de la mine appelée « la Sophie » (grand-duché de Bade). *Ann. des mines*, 1840, t. 18, p. 153-160.
- Produits de l'action de l'acide nitrique sur la naphthaline. *Bibl. univ.*, 1841, t. 32, p. 317-328; *Liebig's Ann.*, 1841, t. 38, p. 1-13.
- Sur un produit liquide qui se forme dans la préparation de l'acide naphthalique. *Bibl. univ.*, 1841, t. 32, p. 328-334; *Liebig's Ann.*, 1841, t. 38, p. 13-20.
- Note sur l'acide naphthalique. *Bibl. univ.*, 1841, t. 36, p. 370-384; *Liebig's Ann.*, 1842, t. 42, p. 215-226.
- Description d'une machine soufflante à colonne d'eau. *Ann. des mines*, 1842, t. 4, p. 69-84.
- Sur les poids atomiques du chlore, du potassium et de l'argent. *Bibl. univ.*, 1842, t. 40, p. 145-158; *Erdm. Journ. prakt. Chem.*, 1842, t. 26, p. 304-307; *Liebig's Ann.*, 1842, t. 44, p. 11-25; Paris, *Comptes rendus*, 1842, t. 14, p. 570-573.
- Sur la décomposition par la chaleur du chlorate, du perchlorate, du bromate et de l'iodate de potasse. *Bibl. univ.*, 1843, t. 45, p. 347-357.
- Analyses diverses destinées à la vérification de quelques équivalents chimiques. *Bibl. univ.*, 1843, t. 46, p. 350-377.
- Quelques conséquences de la loi de Prout. *Schweizer. Gesell. Verh.*, 1843, p. 62-66.
- Analyses de quelques substances minérales (pennine, chlorite hexagonale) par Marignac et Alfred Descloiseaux. *Ann. de Chimie*, 1844, t. 10, p. 427-433; *Bibl. univ.*, 1844, t. 49, p. 131-141.
- Analyses de la greenovite. *Bibl. univ.*, 1844, t. 53, p. 390-391.
- Notices minéralogiques (gismondine et phillipsite, greenovite, disthène et staurotide du Saint-Gothard, chrichtonite, fer titané de Washington, chlorite, chlorite de Traverselle). *Ann. de Chimie*, 1845, t. 14, p. 41-61.
- Sur la production et la nature de l'ozone. Paris, *Comptes rendus*, 1845, t. 20, p. 808-810; *Ann. de Chimie*, 1845, t. 14, p. 252-255; *Bibl. univ.*, *Archives de l'électricité*, 1845, t. 5, p. 5-11; *Journ. de Pharm.*, 1845, t. 7, p. 450-454; *Walker. Electr. Mag.*, 1846, t. 2, p. 56-57.
- Sur les relations qui existent entre les propriétés physiques et la composition chimique des corps composés. *Bibl. univ.*, *Archives*, 1846, t. 4, p. 1-29, 137-162.
- Remarques sur le mémoire de Ch. Gerhardt relatif au poids atomique du chlore. *Bibl. univ.*, *Archives*, 1846, t. 4, p. 53-60; *Liebig's Ann.*, 1846, t. 59, p. 284-290.
- On Messrs. Lyon Playfair and Joule's Memoir on atomic volume and specific gravity (Transl.). *Phil. Magaz.*, 1846, t. 28, p. 527-532.
- Notices minéralogiques (épidote, humite ou chondrolite du Vésuve, pinite, gigantolite). *Bibl. univ.*, *Archives*, 1847, t. 4, p. 148-162; *Journ. de Pharm.*, 1847, t. 12, p. 150-152.
- Notices minéralogiques (liébénérîte, diasprore cristallisé du Saint-Gothard, tourmaline forme nouvelle, mica, pléonaste métamorphosé

- de Monzoni). *Bibl. univ., Archives*, 1847, t. 6, p. 293-304; *Journ. de Pharm.*, 1848, t. 43, p. 290-292.
- Sur les poids atomiques du cérium, du lanthane et du didyme. *Bibl. univ., Archives*, 1848, t. 8, p. 265, et 1849, t. 11, p. 21-30; *Ann. de Chimie*, 1849, t. 27, p. 209-231; *Erdm. Journ. prakt. Chem.*, 1849, t. 48, p. 406-424; *Liebig Ann.*, 1849, t. 71, p. 306-314.
- Sur la composition et les formes cristallines des nitrates de protoxyde de mercure. Genève, *Mém. Soc. phys.*, 1849, t. 12, p. 233-254; *Ann. de Chimie*, 1849, t. 27, p. 315-333; *Liebig's Ann.*, 1849, t. 72, p. 55-73; *Bibl. univ., Archives*, 1849, t. 12, p. 51.
- Recherches sur l'azoture de bore. Genève, *Mém. Soc. phys.*, 1849, t. 12, p. 357-380; *Bibl. univ., Archives*, 1851, t. 17, p. 159-160; *Liebig's Ann.*, 1851, t. 79, p. 247-248.
- Remarques à l'occasion d'un mémoire de M. Delafosse : « Sur une relation importante qui se manifeste, en certains cas, entre la composition atomique et la forme cristalline des minéraux ». *Bibl. univ., Archives*, 1851, t. 17, p. 33-46.
- Notes sur les expériences de M. Foucault, relatives à la déviation du plan d'oscillation du pendule produite par la rotation de la terre. *Bibl. univ., Archives*, 1851, t. 17, p. 116-130.
- Analyse d'un calcaire hydraulique exploité près de Thonon (Chablais) ou du ciment-pierre de la Drance. *Bibl. univ., Archives*, 1851, t. 18, p. 50-53.
- Recherches sur le didyme et sur ses principales combinaisons. *Ann. de Chimie*, 1853, t. 38, p. 148-177; *Erdm. Journ. prakt. Chem.*, 1853, t. 59, p. 380-404; *Bibl. univ., Archives*, 1853, t. 24, p. 278.
- Recherches sur la congélation et l'ébullition des hydrates de l'acide sulfurique. *Bibl. univ., Archives*, 1853, t. 22, p. 225-239; *Ann. de Chimie*, 1853, t. 39, p. 184-196; *Erdm. Journ. prakt. Chem.*, 1854, t. 61, p. 45-55.
- Ueber Schwefelsaures Nickeloxydul. *Liebig's Ann.*, 1856, t. 97, p. 294-295.
- Recherches sur les formes cristallines de quelques composés chimiques. Paris, *Comptes rendus*, 1856, t. 42, p. 288-290; Genève, *Mém. Soc. phys.*, 1858, t. 14, p. 202-286; *Bibl. univ., Archives*, 1856, t. 31, p. 170-172.
- Recherches sur les formes cristallines et la composition chimique de divers sels. *Ann. des mines*, 1856, t. 9, p. 1-54, 1857, t. 12, p. 1-74, et 1859, t. 15, p. 221-290; *Bibl. univ., Archives*, 1857, t. 36, p. 207-209.
- Sur les relations existant entre certains groupes de formes cristallines appartenant à des systèmes différents. Paris, *Comptes rendus*, 1857, t. 45, p. 650-652.
- Sur les équivalents chimiques du baryum, du strontium et du plomb. *Bibl. univ., Archives*, 1858, t. 1, p. 209-227; *Erdm. Journ. prakt. Chem.*, 1858, t. 74, p. 209-218; *Liebig's Ann.*, 1858, t. 106, p. 165-171.
- Sur l'isomorphisme des fluosilicates et des fluostannates et sur le poids atomique du silicium. Paris, *Comptes rendus*, 1858, t. 46, p. 854-857; *Bibl. univ., Archives*, 1858, t. 2, p. 89-101; *Erdm. Journ. prakt. Chem.*, 1858, t. 74, p. 161-164; *Liebig's Ann.*, 1858, t. 107, p. 94-96.
- De l'application de l'étude des formes cristallines à la recherche des poids atomiques des corps simples et des formules atomiques des corps composés. *Bibl. univ., Archives*, 1859, t. 6, p. 105-124.

NOTICE SUR JEAN-CHARLES GALISSARD DE MARIGNAC. XIII

Sur le poids atomique du graphite trouvé par Brodie. *Bibl. univ., Archives sc. phys. et nat.*, 1860, t. 8, p. 30-40.

Recherches sur les fluozirconates et sur la formule de la zircone. Paris, *Comptes rendus*, 1860, t. 50, p. 952-955; *Bibl. univ., Archives sc. phys. et nat.*, 1860, p. 421-425; *Erdm. Journ. prakt. Chem.*, 1860, t. 80, p. 426-429; *Liebig Ann.*, 1860, t. 116, p. 359-364.

A propos des recherches de Stas sur les rapports réciproques des poids atomiques. *Bibl. univ., Archives sc. phys. et nat.*, 1860, t. 9, p. 97-107.

Recherches chimiques et cristallographiques sur les fluozirconates. Formule de la zircone. *Ann. de Chimie*, 1860, t. 60, p. 257-307; *Erdm. Journ. prakt. Chem.*, 1861, t. 83, p. 201-309.

Ueber die Analyse der borsauren Salze und der Fluorbor-Verbindungen, *Fresenius, Zeitschr. Ann. Chem.*, 1862, t. 1, p. 405-410; *Chemical News.*, 1863, t. 8, p. 75-76.

Recherches sur les tungstates, les fluotungstates et les silicotungstates. Paris, *Comptes rendus*, 1862, t. 55, p. 888-892; *Liebig's Ann.*, 1863, t. 125, p. 362-367.

Recherches chimiques et cristallographiques sur les tungstates, les fluotungstates et les silicotungstates. *Ann. de Chimie*, 1863, t. 69, p. 5-86.

Forme cristalline du sulfate de thorine. *Bibl. univ., Archives sc. phys. et nat.*, 1863, t. 18, p. 345.

Recherches sur les acides silicotungstiques et note sur la constitution de l'acide tungstique. *Ann. de Chimie*, 1864, t. 3, p. 5-76; *Bibl. univ., Archives sc. phys. et nat.*, 1864, t. 20, p. 5-14; *Journ. prakt. Chem.*, 1865, t. 94, p. 356-380; Paris, *Comptes rendus Acad. sc.*, 1864, t. 58, p. 809-812; *Ann. Chem. Pharm.*, 1864, t. 132, p. 25-31.

Considérations théoriques à l'occasion du mémoire de M. Karl Than « Sur la densité anormale de la vapeur du sel ammoniac ». *Bibl. univ., Archives sc. phys. et nat.*, 1865, t. 22, p. 5-14.

Description des formes cristallines des molybdates alcalins. *Bibl. univ., Archives sc. phys. et nat.*, 1865, t. 23, p. 5-25.

Recherches sur les combinaisons du niobium. *Bibl. univ., Archives sc. phys. et nat.*, 1865, t. 23, p. 167-182, 249-282; *Ann. Chem. Pharm.*, 1865-1866, t. 4 (suppl. Bd), p. 273-350; *Journ. prakt. Chem.*, 1866, t. 97, p. 449-465.

Remarques sur le mémoire de M. Stas, intitulé : « Nouvelles recherches sur les lois des proportions chimiques, etc. ». *Bibl. univ., Archives sc. phys. et nat.*, 1865, t. 24, p. 371-376; *Ann. Chem. Pharm.*, 1865-1866, t. 4 (suppl. Bd), p. 201-206; *Ann. de Chimie*, 1866, t. 9, p. 243-248; *Chemical News*, 1866, t. 14, p. 279-280.

Sur les combinaisons hyponiobiques. Paris, *Comptes rendus Acad. sc.*, 1865, t. 60, p. 234-237; *Ann. Chem. Pharm.*, 1865, t. 135, p. 49-54; *Journ. prakt. Chem.*, 1865, t. 94, p. 304-308.

Sur la constitution de l'acide hyponiobique et de l'acide tantalique et sur leur association dans le règne minéral. Paris, *Comptes rendus Acad. sc.*, 1865, t. 60, p. 1355-1357; *Ann. Chem. Pharm.*, 1865, t. 136, p. 295-298.

Recherches sur les combinaisons du niobium. *Bibl. univ., Archives sc. phys. et nat.*, 1866, t. 25, p. 5-33; *Ann. de Chimie*, 1866, t. 8, p. 5-75.

- Recherches sur les combinaisons du tantale. *Bibl. univ., Archives sc. phys. et nat.*, 1866, t. 26, p. 89-116; Paris, *Comptes rendus Acad. sc.*, 1866, t. 63, p. 85-87; *Ann. Chem. Pharm.*, 1865-1866, t. 4 (suppl. Bd), p. 350-377, et 1866, t. 140, p. 153-156; *Ann. de Chimie*, 1866, t. 9, p. 249-276.
- Sur quelques fluosels de l'antimoine et de l'arsenic. *Bibl. univ., Archives sc. phys. et nat.*, 1867, t. 28, p. 5-19; *Ann. de Chimie*, 1867, t. 10, p. 371-385; *Ann. Chem. Pharm.*, 1868, t. 145, p. 237-253.
- Essais sur la séparation de l'acide niobique et de l'acide titanique. Analyse de l'æschnite. *Bibl. univ., Archives sc. phys. et nat.*, 1867, t. 29, p. 265-291; *Journ. prakt. Chem.*, 1867, t. 102, p. 448-454; *Ann. de Chimie*, 1868, t. 13, p. 5-29.
- Ueber Hermann's Untersuchungen, das Niobium, Tantal, und Ilmenium betreffend. *Journ. prakt. Chem.*, 1867, t. 101, p. 459-468.
- Recherches sur la réduction du niobium et du tantale. *Bibl. univ., Archives sc. phys. et nat.*, 1868, t. 31, p. 89-103. Paris, *Comptes rendus Acad. sc.*, 1868, t. 66, p. 180-183; *Journ. prakt. Chem.*, 1869, t. 106, p. 152-155.
- Sur la chaleur latente de volatilisation du sel ammoniac et de quelques autres substances. *Bibl. univ., Archives sc. phys. et nat.*, 1868, t. 33, p. 169-198; Paris, *Comptes rendus Acad. sc.*, 1868, t. 67, p. 877-880; *Deutsch. Chem. Gesellsch. Berichte*, 1868, p. 262-263; Paris, *Bull. Soc. Chim.*, 1869, t. 11, p. 225-227; *Ann. Chem. Pharm.*, 1869, t. 144, p. 351-356; *Phil. Mag.*, 1869, t. 37, p. 318-320.
- De l'influence de l'eau sur les doubles décompositions salines et sur les effets thermiques qui les accompagnent. *Bibl. univ., Archives sc. phys. et nat.*, 1869, t. 36, p. 319-337; Paris, *Comptes rendus Acad. sc.*, 1869, t. 69, p. 1180-1183; *Ann. Chem. Pharm.*, 1870, t. 155, p. 185-204; *Zeitschr. f. Chem.*, 1870, t. 6, p. 69-71.
- Recherches sur les chaleurs spécifiques, les densités et les dilatations de quelques dissolutions. *Bibl. univ., Archives sc. phys. et nat.*, 1870, t. 39, p. 217-249, 273-303; *Ann. de Chimie*, 1871, t. 22, p. 385-444; *Phil. Mag.*, 1871, t. 41, p. 134-153.
- De l'influence prétendue de la calcination sur la chaleur de dissolution des oxydes métalliques. *Bibl. univ., Archives sc. phys. et nat.*, 1871, t. 42, p. 209-219.
- Notices chimiques et cristallographiques sur quelques sels de glucine et des métaux de la célite. *Bibl. univ., Archives sc. phys. et nat.*, 1873, t. 46, p. 193-217; *Ann. de Chimie et de Physique*, 1873, t. 30, p. 45-69.
- Sur la solubilité du sulfate de chaux et sur l'état de sursaturation de ses dissolutions. *Bibl. univ., Archives sc. phys. et nat.*, 1873, t. 48, p. 120-128.
- Sur la diffusion simultanée de quelques sels. *Bibl. univ., Archives sc. phys. et nat.*, 1874, t. 50, p. 89-122; *Ann. de Chimie et de Physique*, 1874, t. 2, p. 546-581.
- Sur les chaleurs spécifiques des solutions salines. *Bibl. univ., Archives sc. phys. et nat.*, 1876, t. 55, p. 113-135; *Ann. de Chimie et de Physique*, 1876, t. 8, p. 410.
- Sur les équivalents chimiques et les poids atomiques comme base d'un système de notation. *Bibl. univ., Archives sc. phys. et nat.*, 1877, t. 59, p. 233-249; *Moniteur scientifique*, t. 7, p. 920.

Observations à propos d'une lettre de M. Berthelot à M. de Marignac sur les systèmes de notations chimiques. *Bibl. univ., Archives sc. phys. et nat.*, 1877, t. 60, p. 343-350.

Sur les terres de la gadolinite. *Bibl. univ., Archives sc. phys. et nat.*, 1878, t. 64, p. 283-295; *Ann. de Chimie et de Physique*, 1878, t. 44, p. 247-258; *Chemical News*, t. 38, p. 215.

L'ytterbine, terre nouvelle contenue dans la gadolinite. *Bibl. univ., Archives sc. phys. et nat.*, 1878, t. 64, p. 87-107; Paris, *Comptes rendus*, t. 87, p. 578.

Sur les terres de la samarskite. *Bibl. univ., Archives sc. phys. et nat.*, 1880, t. 3, p. 419-438; Paris, *Comptes rendus*, 1880, t. 90, p. 899-903; *Ann. de Chimie et de Physique*, 1880, t. 20, p. 535.

Vérification de quelques poids atomiques : bismuth, manganèse, magnésium et zinc. *Bibl. univ., Archives sc. phys. et nat.*, 1883, t. 40, p. 5-27, 193-224; *Pays-Bas, Rec. Trav. chim.*, t. 3, p. 310.

Sur une prétendue association par cristallisation de corps n'offrant aucune analogie de constitution atomique. *Bibl. univ., Archives sc. phys. et nat.*, 1884, t. 44, p. 399-407; *Bull. Soc. Chim.*, 1884, t. 44, p. 541; *Berichte*, 1884, p. 2831.

Proportion de matière organique contenue dans l'eau du Rhône. Genève, *Mém. Soc. phys. et hist. nat.*, t. 29, 1^{re} partie; *Bibl. univ., Archives sc. phys. et nat.*, 1884, t. 44, p. 538-540.

Réflexions sur le groupe des terres rares. *Bibl. univ., Archives sc. phys. et nat.*, 1887, t. 47, p. 373-389.

Analyses et remarques critiques sur les travaux suivants :

Poids atomiques de l'argent et du carbone. *Bibl. univ., Archives sc. phys. et nat.*, 1846, t. 3, p. 269-271.

Recherches cristallographiques de Nicklès. *Ibid.*, 1849, t. 12, p. 236-238.

Sur l'affinité chimique, par H. Debus. *Ibid.*, 1853, t. 22, p. 273.

Exposition de quelques faits relatifs à l'action réciproque des sels solubles, par J. Malaguti. *Ibid.*, 1853, t. 22, p. 386.

Sur l'affinité chimique, par Bunsen. *Ibid.*, 1853, t. 23, p. 87-92.

Sur un nouveau degré d'oxydation de l'hydrogène, par Baumert. *Ibid.*, 1853, t. 24, p. 381-385.

Sur le bromure de titane et le poids atomique de ce métal, par A.-W. Hofmann. *Ibid.*, 1856, t. 32, p. 230-232.

Densité de l'ozone, par Andrews et Tait. *Ibid.*, 1858, t. 4, p. 81.

Observations sur les équivalents du nickel et du cobalt, trouvés par Schneider. *Ibid.*, 1858, t. 4, p. 372-376.

Température de l'eau à l'état sphéroïdal, par S. de Luca. *Ibid.*, 1860, t. 9, p. 72-74.

Sur les relations volumétriques de l'ozone, par Andrews et Tait. *Ibid.*, 1861, t. 11, p. 153-156.

A propos du manuel de minéralogie de A. Descloizeaux. *Ibid.*, 1862, t. 14, p. 410.

A propos de « Einleitung in die Kristallographie » de H. Kopp. *Ibid.*, 1862, t. 15, p. 69.

A propos de la Chimie physique et physiologique de Buff, Kopp et Zamminer. *Ibid.*, 1863, t. 18, p. 173.

- A propos de la théorie générale de l'exercice de l'affinité, par Maumené. *Ibid.*, 1865, t. 22, p. 76.
- Recherches critiques sur la constitution des composés du niobium, par H. Sainte-Claire Deville et L. Troost. *Ibid.*, 1865, t. 23, p. 222.
- Sur les métaux des minéraux tantalifères, par Bloomstrand. *Ibid.*, 1865, t. 23, p. 326-328.
- Réponse à M. Hermann au sujet de mes recherches sur le niobium et l'ilménium. *Ibid.*, 1866, t. 27, p. 373.
- Sur les relations entre le poids moléculaire et la pesanteur spécifique des corps à l'état gazeux, de Aug. Horstmann. *Ibid.*, 1868, t. 32, p. 232.
- Sur la densité de vapeur du sulfure d'ammonium, par Aug. Horstmann. *Ibid.*, 1868, t. 32, p. 236.
- Poids atomique du lanthane, par Zschiesche. *Ibid.*, 1868, t. 32, p. 317-319.
- Sur le lavage des précipités, par R. Bunsen. *Ibid.*, 1869, t. 34, p. 273.
- Recherches thermochimiques, par Julius Thomson. *Ibid.*, 1869, t. 36, p. 301.
- Action de l'eau sur le fer et de l'hydrogène sur l'oxyde de fer, par H. Sainte-Claire Deville. *Ibid.*, 1870, t. 38, p. 365.
- Chlorure double de platine et de glucinium, de Julius Thomson. *Ibid.*, 1870, t. 39, p. 374-376.
- Chaleur de combustion du magnésium, indium, cadmium et zinc. De l'influence qu'exerce la calcination de quelques oxydes métalliques sur la chaleur dégagée pendant leur combinaison, par A. Ditté. *Ibid.*, 1871, t. 41, p. 432.
- Propriétés moléculaires des solutions salines considérées au point de vue des densités, par Alph. Valson. *Ibid.*, 1871, t. 42, p. 92.
- Décomposition du chlorure de manganèse, par F.-W. Krecke. *Ibid.*, 1872, t. 43, p. 425-427.
- Chaleur spécifique du carbone, par H.-F. Weber. *Ibid.*, 1872, t. 44, p. 172.
- Solubilité des mélanges de sels, par Rudolf. *Ibid.*, 1873, t. 47, p. 151-154.
- Dissociation cristalline, par Favre et Valson. *Ibid.*, 1873, t. 48, p. 350-355.
- Recherches de Clève sur les combinaisons du lanthane, didyme, yttrium et erbium. *Ibid.*, 1874, t. 50, p. 212-214.
- A propos des « contributions à la théorie des flammes éclairantes », par Karl Heumann. *Ibid.*, 1876, t. 56, p. 286.
- Observations sur le mémoire de M. R. Weber, sur l'anhydride sulfurique. *Ibid.*, 1877, t. 58, p. 228-232.
- Observations sur un mémoire de M. Lawrence Smith relatif aux terres du cérium et sur le mosandrum. *Ibid.*, 1878, t. 63, p. 172-174.

BULLETIN
DE LA
SOCIÉTÉ CHIMIQUE
DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU MERCREDI 6 DÉCEMBRE 1893.

Présidence de M. COMBES.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidents :

M. DROUIN, répétiteur de chimie à l'École d'Alfort.

M. DECHON, 38, Chaussée d'Antin.

Est nommé membre non résident :

M. NICASIO SILVERIO, professeur à l'Université de la Havane.

Est présenté pour être membre résident :

M. LETEUR, préparateur au laboratoire de M. Riban, présenté par
MM. FRIEDEL et RIBAN.

M. EFFRONT dépose un pli cacheté.

M. Maurice PRUD'HOMME dépose un pli cacheté.

M. BIGOT expose ses recherches sur le four à récupération qu'il a fait construire. La température obtenue dans le four à récupération dépasse 1500° ; en effet, on y fond facilement le palladium.

Il a pu dans cet appareil faire des essais sur les émaux pour grès. Deux heures suffisent pour la cuisson.

Comme les grès sont opaques après cuisson, quoique vitrifiés, il a pu adapter à leur décoration non seulement les couvertes vitreuses, mais aussi les émaux mats, les émaux à l'aspect gras et enfin les émaux cristallisés. Il a pu obtenir à volonté ces derniers,

rare en céramique, sous forme d'aiguilles colorées de toutes nuances.

Il a reproduit avec le titane toutes les couleurs de la gamme : le blanc, l'orange, le rouge, le brun, le jaune vif, le vert, le bleu vert, le bleu et le mauve.

Ces essais, faits d'abord en petit, ont été reproduits dans un four industriel.

M. LINDET, en étudiant la germination de l'orge de brasserie et la maturation de la pomme à cidre, a observé le même phénomène chimique, la production de saccharose. Cette production semble s'effectuer aux dépens de l'amidon, comme l'ont montré dernièrement MM. Brown et Morris.

La quantité de saccharose qu'il a rencontrée dans neuf échantillons d'orge, prélevés sur une même couche, a varié progressivement de 1 à 3 0/0.

Dans la maturation complémentaire de la pomme, on voit, au fur et à mesure de la disparition de l'amidon, le saccharose et le sucre inverti augmenter. On retrouve ce même phénomène dans la maturation de la pomme sur l'arbre, ainsi qu'il a pu s'en assurer sur huit échantillons cueillis au même arbre du 24 juillet au 3 novembre.

M. Lindet tire, des faits qu'il a observés, des conclusions intéressantes la fabrication du cidre.

M. COMBES présente une note de M. HENRY sur le dosage de l'ammoniaque dans les eaux ammoniacales.

SÉANCE DU VENDREDI 8 DÉCEMBRE 1893.

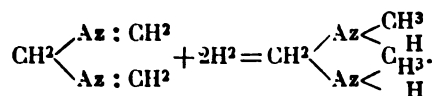
Présidence de M. ENGEL, vice-président.

Est nommé membre résident :

M. LETEUR, préparateur au laboratoire de M. Riban.

M. TRILLAT, en collaboration avec M. FAYOLLAT, décrit de nouvelles méthodes de préparation de la méthylamine et de l'éthylamine. Ces méthodes consistent à réduire les combinaisons ammoniacales des aldéhydes méthyliques et éthyliques. Il se produit une

fixation d'hydrogène ; la réaction pourrait être exprimée ainsi :



Par hydratation, ce composé donnerait la méthylamine. Il en est de même pour l'éthylamine ; il est à supposer qu'au début de l'opération, il se forme l'hydracétamide déjà signalée par M. Schiff $\text{CH}^3\text{CH} < \begin{array}{l} \text{Az : CHCH}^3 \\ \text{Az : CHCH}^3 \end{array}$. Celle-ci, par hydratation, fournirait l'éthylamine, d'après la même réaction.

M. TANRET a étudié les réactifs à base d'iodure double de mercure et de potassium et d'iodure ioduré de potassium. Il a vu que les iodhydrargyrates d'alcaloïdes sont plus ou moins solubles dans l'iodure de potassium et que, par conséquent, ces réactifs seront d'autant plus sensibles qu'ils contiendront moins de KI en excès. Le réactif mercuriel préparé selon la formule de Valser, c'est-à-dire en saturant de HgI une solution de KI à 1/10, est ainsi beaucoup plus sensible que la liqueur de Mayer qui contient $\text{HgI.KI} + \text{KI}$. Le réactif de Bouchardat doit être également préparé en saturant d'iode une solution d'iodure de potassium.

Ces réactifs doivent être employés en solution neutre. En réaction alcaline, leur action sur les alcaloïdes volatils est moins sensible et quelquefois même nulle, tandis qu'en réaction acide d'autres corps que des alcaloïdes peuvent précipiter. Avec quelques alcaloïdes volatils cependant, comme la cicutine et la pelletiérine, la sensibilité du réactif mercuriel est considérablement exaltée par une légère addition de soude à 1/10.

L'auteur indique pour la caféine et la théobromine les réactions inédites suivantes : avec addition d'acide sulfurique à 1/3, le réactif de Bouchardat décèle 1/20.000 de caféine et 1/10.000 de théobromine. Il a aussi observé que la solution d'un certain nombre de glucosides, additionnée du même acide, est aussi précipitée par les deux réactifs. On peut ainsi déceler 1/10.000 de digitaline.

L'iodure double de mercure et de potassium en solution acide donne des précipités caractéristiques avec l'albumine, les peptones, la gélatine et la caséine. Ces albuminoïdes peuvent ainsi être facilement distingués les uns des autres et aussi des alcaloïdes ou des glucosides précipitables par le réactif.

M. GUICHARD offre à la Société deux exemplaires d'un *Précis de chimie industrielle*, puis il présente une burette automatique offrant

l'avantage de s'affleurer automatiquement au 0 et permettant le retour direct du liquide dans le vase contenant le réactif.

M. MAUMENÉ communique les applications faites de sa loi aux embolites.

Les embolites sont des composés de chlorure et de bromure d'argent formés, suivant la loi des mélanges et suivant les rapports les plus simples.

Poids égaux.

ClAg : BrAg :: 5 : 3,

ClAg : BrAg :: 3 : 5,

ClAg : BrAg :: 1 : 3, etc.

M. BIGOT a mesuré la température du four à récupération, avec la pince thermo-électrique de M. Le Châtelier, adaptée à un galvanomètre Després-d'Arsonval.

Les résultats obtenus, après une série d'expériences, sont les suivants :

| Durée de la chauffe. | Température. |
|------------------------|--------------|
| 1 heure..... | 1050° |
| 2 heures..... | 1350 |
| 2 heures et demie..... | 1450 |
| 3 heures..... | 1500 |
| 4 heures..... | 1570 |
| 4 heures et demie..... | 1600 |

La température de cuisson de la pâte dure de Sèvres, mesurée avec le même appareil, est de 1375°, par conséquent le four à récupération permet de dépasser de 200° la température nécessaire à la cuisson des porcelaines.

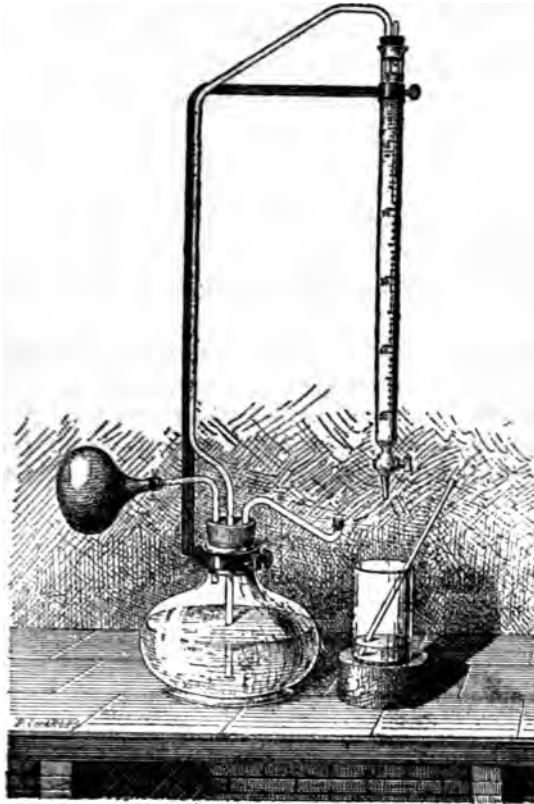
MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 1. — Burette automatique; par M. GUICHARD.

Cette burette se compose d'une carafe contenant la liqueur titrée sur laquelle s'ajuste un bouchon en caoutchouc portant trois tubes : l'un, muni d'une poire en caoutchouc, comprime la liqueur titrée, la fait monter dans le deuxième tube et de là dans une burette à

robinet où elle affleure au 0, le liquide en excès retournant dans la carafe quand on cesse de comprimer la poire. La burette est alors prête pour les opérations. Quand les dosages sont terminés, on amène sous la burette le troisième tube dont a retiré le bouchon puis, ouvrant le robinet, le liquide retombe dans la carafe.

La burette porte la graduation hydrotimétrique et en même temps



une graduation en centimètres cubes, de sorte qu'elle peut servir à faire tous les dosages.

La liqueur hydrotimétrique peut être préparée sur une formule quelconque, seulement elle n'a pas la même concentration que celle de Boudet, elle se titre du reste de même au moyen de la solution de chlorure de calcium ou de nitrate de baryum.

La burette a été construite par M. Haroux, verrier, 7, rue de Jouy, à Paris.

**N° 2. — Sur la préparation du carbone sous une forte pression;
par M. Henri MOISSAN.**

Les différentes variétés de carbone peuvent se rapporter à trois types principaux : le diamant, le graphite et le carbone amorphe. Ayant entrepris depuis plusieurs années une étude d'ensemble des propriétés et des conditions de formation de ces différentes variétés, je résumerai dans ce travail la première partie de mes recherches sur la reproduction du diamant.

Cette recherche a débuté par des études analytiques qui m'ont permis d'établir :

1° La composition des cendres du diamant, du bort et du carbonado ;

2° L'existence du graphite, du carbonado et de diamants microscopiques transparents dans la terre bleue du Cap, et tout récemment l'existence du diamant transparent dans la météorite de Cañon Diablo ;

3° Quelques propriétés nouvelles du carbone cristallisé.

Ces premières recherches nous ont amené à étudier la solubilité du carbone dans un certain nombre de métaux, tels que le magnésium, l'aluminium, le fer, le manganèse, le chrome, l'uranium, l'argent, le platine et enfin dans un métalloïde : le silicium.

Dans cet ensemble de recherches, j'ai obtenu des variétés nouvelles de graphite, sur lesquelles j'insisterai plus tard, mais je n'ai jamais obtenu de carbone de grande densité.

Quant à la technique de ces recherches, elle s'est formée peu à peu ; elle était d'ailleurs tout indiquée dans l'important Mémoire de M. Berthelot sur l'analyse qualitative et quantitative d'un mélange de diamants, de graphite et de carbone amorphe (1).

L'emploi successif d'acide chlorhydrique ou d'acide azotique, d'acide sulfurique bouillant, d'acide fluorhydrique, enfin du mélange d'acide azotique et de chlorate de potassium nous a permis de séparer tous les composés autres que le diamant.

C'est au moyen du microscope que nous suivions l'étude des différents corps obtenus et la purification se faisait avec une sûreté telle que nous avons pu séparer quelques milligrammes de diamant de 1 kilogramme de cette terre bleue du Cap, formée, comme on sait, d'une brèche serpentineuse renfermant plus de quatre-vingts espèces minérales différentes. La densité se reconnaissait au moyen

(1) BERTHELOT, Recherches sur les états du carbone (*Annales de chimie et de physique*, 4^e série, t. 19, p. 392).

du bromal ($D=3,34$), du bromoforme ($D=2,9$) et de l'iodure de méthylène (3, 4).

Enfin la dureté était indiquée en rayant une surface de rubis parfaitement polie. Cette surface était examinée à la loupe ou au microscope, puis la poudre ou le petit fragment était frotté sur le rubis, au moyen d'un morceau de bois très dur. Un examen à la loupe permettait facilement de voir les stries formées.

J'ajouterai que ces deux caractères de la densité et de la dureté appartiennent aussi à un certain nombre de siliciures métalliques ou métalloïdiques. Ils ne prennent une réelle valeur que si le corps obtenu brûle dans l'oxygène en fournissant quatre fois son poids d'acide carbonique et à une température à peu près constante pour chaque variété de carbone.

J'arrive maintenant aux expériences faites sous une forte pression.

Lorsque l'on sature le fer de carbone à une température comprise entre 1100 et 3000°, on obtient par le refroidissement des résultats différents suivant la température à laquelle la masse a été portée. Si l'on ne chauffe qu'à 1100 ou 1200°, il se produit un mélange de charbon amorphe et de graphite, et à 3000° il ne se fait exclusivement que du graphite en très beaux cristaux (1). Entre 1100 et 3000°, la fonte liquide se conduit comme une solution qui dissout de plus en plus de carbone, au fur et à mesure que la température s'élève. C'est ce qui explique la formation du graphite sur les fontes fortement chauffées aux hauts fourneaux qui, en passant de 1700 à 1100°, point de leur solidification, laissent sortir de leur masse une abondante cristallisation de graphite.

Si l'on fait intervenir une forte pression, les conditions de la cristallisation changent complètement.

Pour réaliser cette expérience, j'utilise la pression produite par l'augmentation de volume que prend une masse de fonte au moment de son passage de l'état liquide à l'état solide. On sait, en effet, que la fonte solide a une densité plus faible que la fonte liquide et, que, comme l'eau, elle se dilate au moment de sa solidification.

Nous avons donc commencé ces recherches en refroidissant brusquement, en la plaçant dans l'eau, une masse de fonte en fusion chauffée à la température de 2000 à 3000°.

Mais on peut aussi, pour que l'expérience réussisse mieux, en-

(1) Lorsque le graphite est préparé à haute température, il est tellement brillant, qu'il réfléchit autant de lumière que le miroir du microscope et qu'il peut à première vue sembler transparent.

tourer un culot de fonte d'une enveloppe de fer doux. Voici comment on réalise cette expérience.

Du charbon de sucre (1) est fortement comprimé dans un cylindre de fer doux fermé par un bouchon à vis du même métal. On fond, au four électrique, une quantité de fer doux de 150 à 200 grammes, opération qui n'exige que quelques minutes; puis, dans le bain liquide, on introduit rapidement le cylindre contenant le charbon. Le creuset est aussitôt sorti du four et trempé dans un seau d'eau. On détermine ainsi la formation rapide d'une couche de fer solide, et, lorsque cette croûte est au rouge sombre, on retire le tout de l'eau et on laisse le refroidissement se terminer à l'air.

Le culot métallique est ensuite attaqué par l'acide chlorhydrique bouillant jusqu'à ce que cet acide ne fournisse plus la réaction des sels de fer. Il reste alors trois espèces de charbon: du graphite en petite quantité quand le refroidissement a été brusque, un charbon de couleur marron, en lanières très minces, contournées, paraissant avoir subi l'action d'une forte pression (nous avons rencontré la même variété dans les différents échantillons de la météorite de Cañon Diablo); enfin il s'est orné une faible quantité d'un carbone assez dense qu'il s'agit maintenant d'isoler.

On traite à plusieurs reprises par l'eau régale, puis par des traitements alternatifs à l'acide sulfurique bouillant et à l'acide fluorhydrique. Le résidu est ensuite placé dans l'acide sulfurique bouilli froid, d'une densité de 1,8 pour décanter tout ce qui est charbon léger. La portion la plus dense examinée au microscope ne contient plus que très peu de graphite et renferme différentes variétés de carbone. On lui fait subir alors six ou huit attaques au chlorate de potassium et à l'acide azotique fumant, préparé par nous, c'est-à-dire aussi exempt d'eau que possible. Après un dernier traitement par l'acide fluorhydrique bouillant, puis après décantation par l'acide sulfurique bouillant pour détruire les fluorures formés, on lave, puis on sèche le résidu et l'on sépare par le bromoforme quelques fragments très petits, plus denses que ce liquide, qui rayent le rubis et qui, chauffés dans l'oxygène à 1000°, disparaissent.

Ces fragments sont les uns noirs et les autres transparents. Les premiers ont un aspect chagriné (*fig. 1*), une teinte d'un noir gris, identique à celle de certains carbonados; ils rayent le rubis et leur

(1) Le charbon de sucre, purifié au rouge par un courant de chlore, puis refroidi dans un courant d'azote, nous a toujours donné de meilleurs résultats que le charbon de

densité varie entre 3 et 3,5, car quelques-uns tombent au fond de l'iodure de méthylène; certains à surface unie, d'un noir plus foncé, présentent des arêtes courbes. Les fragments transparents (1) qui paraissent brisés en menus morceaux (*fig. 2*), ont un aspect gras, s'imbibent de lumière et possèdent un certain nombre de stries parallèles et parfois des impressions triangulaires (*fig. 3*). Ces der-



Fig. 1. — Gr. : 500.

niers fragments sont le plus souvent entourés d'une gaine de charbon noir, et on ne les reconnaît qu'après les attaques au chlorate de potassium, attaques qu'il faut porter quelquefois jusqu'au nombre de dix.

Pour faire la combustion de ces fragments microscopiques, on en plaçait deux ou trois sur une nacelle de platine de forme spéciale, portant de petites cupules à fond plat parfaitement polies.



Fig. 2. — Gr. : 500.

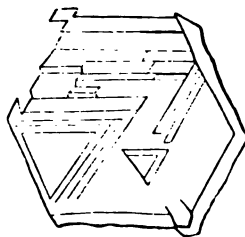


Fig. 3. — Gr. : 500.

Deux ou trois fragments au plus étaient placés sur chacune de ces surfaces brillantes, puis on les dessinait à la chambre claire; on en faisait la combustion à 1050° dans un courant d'oxygène. En les examinant à nouveau au microscope, on voyait les fragments qui n'avaient pas brûlé et, à la place des autres fragments, des cendres d'un aspect particulier, d'une couleur légèrement ocreuse et ayant

(1) Lorsque les fragments de carbonado et de diamant sont traités par le chlorate, il arrive souvent qu'ils ne sont plus mouillés par l'eau et la plupart des liquides. Aussitôt que la surface de ces poussières est parfaitement nettoyée, par un phénomène de capillarité, facile à comprendre, ils nagent sur l'eau et ne peuvent être que difficilement précipités au fond d'un verre à pied, rempli de ce liquide.

le plus souvent conservé la forme du petit cristal; l'apparence de ces cendres est tout à fait identique à celle des nombreux échantillons de bort et de diamants impurs que nous avons brûlés.

Quant au rendement, il est tellement faible que nous n'avons pu réunir qu'avec beaucoup de peine les quelques milligrammes de cristaux transparents nécessaires pour peser l'acide carbonique produit. Du reste, un certain nombre de nos culots ne nous ont rien donné, soit que la pression ait été insuffisante, soit que le carbone se soit réparti rapidement dans toute la masse du métal. Dans ces cas, qui n'ont été que trop nombreux, après les traitements au chlorate de potassium et à l'acide fluorhydrique, il ne restait absolument rien sous le champ du microscope.

On peut obtenir le même phénomène, mais plus difficilement encore, en faisant refroidir assez rapidement dans un courant de gaz d'éclairage un culot de fonte saturé de charbon de sucre et chauffé au préalable à 2000°; les petits cristaux ainsi obtenus sont aussi très peu nombreux, mais ils ressemblent davantage aux petits fragments de diamant transparent que nous avons rencontrés dans la terre bleue du Cap. Cette expérience est plus délicate à réaliser que la précédente (1).

On sait que l'argent possède aussi l'intéressante propriété d'augmenter de volume en passant de l'état liquide à l'état solide; il était donc tout indiqué pour ces recherches, et c'est même par lui que nous avons commencé.

A la température de sa fusion, l'argent ne dissout que des traces de charbon, mais si l'on chauffe de l'argent dans le four électrique de façon à l'amener en pleine ébullition en contact avec une brasque de charbon de sucre, il dissout alors une certaine quantité de carbone. En le refroidissant brusquement dans l'eau, il se forme un culot emprisonnant une partie d'argent liquide qui, par refroidissement, sera soumise à une forte pression. On attaque ensuite le métal par l'acide azotique bouillant et le traitement est continué comme il est indiqué ci-dessus.

Il se produit dans ces conditions, un rendement un peu plus grand en carbonado. Ce dernier se présente, soit sous l'aspect grenu, soit

(1) Nous rappellerons que M. Hannay a déjà indiqué la formation de cristaux transparents, présentant les caractères du diamant, lorsque l'on chauffe sous une forte pression, dans un tube de fer, un mélange de lithium, de noir de fumée, d'essence de paraffine et d'huile d'os. Ce savant attribue aux substances azotées de ce dernier composé un rôle prépondérant dans la formation du carbone cristallisé (J.-B. HANNAY, *Proceedings of the Royal Society*, 19 février 1880, t. 30, p. 188).

sous l'aspect de plaques pointillées (1), soit en masses à cassures conchoïdes, à aspect peu brillant et gras, d'une densité qui peut varier entre 2,5 et 3,5 (2). Cette expérience, qui ne conduit pas jusqu'au diamant, est très intéressante en ce sens qu'elle nous démontre l'existence d'une série de carbonados dont la densité croît depuis la densité du graphite 2 jusqu'à la densité de 3 et au-dessus. En traitant le mélange par le bromoforme, nous avons pu obtenir un carbonado rayant le rubis et brûlant dans l'oxygène à 1000°. Il nous a même été possible de faire aussi une expérience quantitative et 0,006 de ce carbone à haute densité nous a fourni 0,023 d'acide carbonique.

Nous ajouterons que les culots d'argent fin que nous avons employés contenaient parfois, sans que nous le sachions, une très petite quantité d'or et que nous avons retrouvé des grains de carbonado imprégné de ce métal qui disparaît rapidement à l'eau régale. Il est assez curieux de rapprocher ce fait de la découverte, faite par M. Des Cloiseaux, de carbonado naturel renfermant de petits globules d'or.

En résumé, bien que nous ayons tenté beaucoup d'expériences sur le fer, un certain nombre seulement nous ont fourni de très petits cristaux transparents, présentant tous les caractères du diamant.

N° 3. — Sur la préparation de l'uranium à haute température; par M. Henri MOISSAN.

La métallurgie a utilisé dans ces dernières années les courants à haute tension pour produire des électrolyses. Les nouvelles préparations du magnésium et de l'aluminium en sont des exemples; mais nous estimons que la chaleur fournie par l'arc électrique peut aussi être utilisée spécialement lorsqu'il s'agit de réduire, par le charbon, certains oxydes regardés jusqu'ici comme irréductibles.

C'est ainsi que l'emploi du four électrique permet de préparer, avec rapidité, les métaux réfractaires que l'on avait anciennement beaucoup de peine à obtenir, ou qu'il était même impossible de préparer.

Il suffit, en effet, de placer, dans la cavité d'un four en chaux,

(1) Certains échantillons de carbonados naturels, remis par M. Marignac, de Genève, à M. Des Cloiseaux, présentent le même aspect.

(2) M. Marsden avait annoncé, dès 1880, l'existence de quelques cristaux noirs à arêtes courbes dans l'argent chauffé vers 1500° en présence de charbon de sucre, mais sans attribuer aucun rôle à la pression (R. SIDNEY MARSDEN, *Proceedings of the Royal Society of Edinburgh*, t. 11, p. 20; 1880-1881).

une certaine quantité de magnésie qui est absolument stable aux températures les plus élevées de l'arc (1) et de disposer, par dessus, un creuset de charbon de cornue contenant le mélange de charbon et d'oxyde à réduire.

Lorsque le métal est volatil, on fait traverser le four par un courant d'hydrogène, et les vapeurs métalliques sont condensées dans un récipient refroidi. On prépare ainsi le calcium, le baryum et le strontium. Si le métal n'est pas sensiblement volatil, il reste au fond du creuset sous la forme de lingot; c'est le cas de l'uranium, dont nous indiquerons la préparation aujourd'hui.

L'uranium métallique avait été préparé, en très petites quantités, par Peligot, avec beaucoup de difficultés, en réduisant l'oxyde d'uranium par un métal alcalin. Aux températures ordinaires, les différents oxydes d'uranium sont en effet irréductibles par le charbon. Il n'en est plus de même, comme je l'ai indiqué précédemment, aux hautes températures dont on peut disposer dans le four électrique.

Pour obtenir ce métal, on calcine, dans une capsule de porcelaine, l'azotate d'uranium que l'on peut préparer dans un grand état de pureté. Il reste un mélange rougeâtre de sesquioxyle d'uranium et d'oxyde vert U^3O^4 . On additionne ce mélange d'un léger excès de charbon en poudre, et le tout est fortement comprimé dans un creuset de charbon. En soumettant alors ce mélange, dans le four électrique, à l'action de l'arc produit par un courant de 450 ampères et 60 volts, la réduction se fait complètement, en quelques instants. Après refroidissement, on retire du creuset un lingot métallique à cassure brillante d'une grande dureté, qui, lorsqu'on le projette sur la porcelaine ou qu'on agite ses fragments dans un flacon de verre, fournit de brillantes étincelles par la combustion de traces de matière. Il se produit ici, mais avec un éclat beaucoup plus grand, un phénomène analogue à la combustion des parcelles de fer qui prennent feu par simple frottement dans l'air.

Le rendement en uranium de cette préparation, faite au four électrique, est assez grand. Une expérience de douze minutes fournit un culot de 200 à 220 grammes. Nous avons préparé environ 2 kilogrammes de ce métal, et chaque réduction n'a demandé que dix minutes environ.

Cet échantillon n'est pas formé d'uranium pur (2). C'est une vé-

(1) Dans toutes nos expériences la magnésie a toujours été irréductible par le charbon.

(2) Un assez grand nombre de métaux n'ont jamais été préparés dans un

ritable fonte dont la teneur en carbone varie avec la prédominance soit de l'oxyde, soit du charbon dans le mélange.

L'analyse qualitative nous a démontré que nous n'avions que de l'uranium et du carbone. Les dosages de différents échantillons de ce carbure d'uranium nous ont fourni les chiffres suivants :

| | 1. | 2. | 3. | 4. |
|---------------|-------|-------|-------|-------|
| Uranium..... | 86,25 | 89,46 | 89,10 | 95,70 |
| Carbone | 13,50 | 11,03 | 10,24 | 5,02 |

Nous ajouterons que ces carbures d'uranium, lorsqu'ils sont riches en carbone, décomposent lentement l'eau à la température ordinaire, propriété sur laquelle nous aurons occasion de revenir, et que leur point de fusion est bien supérieur à celui du platino.

En résumé, nous avons obtenu, à haute température, par réduction directe des oxydes d'uranium par le charbon, une véritable fonte d'uranium. Dans un travail ultérieur, nous donnerons les propriétés caractéristiques de ce composé ; nous indiquerons comment on peut l'affiner et quelles sont les propriétés du métal pur.

N° 4. — Préparation rapide du chrome et du manganèse à haute température; par M. Henri MOISSAN.

Le chrome et le manganèse, dont nous indiquons, dans cette note, un procédé rapide de préparation, sont obtenus dans les laboratoires le plus souvent par réduction de l'oxyde par le carbone. L'industrie a même utilisé cette réaction pour fabriquer dans les hauts-fourneaux de grandes quantités de ferro-manganèse et de ferro-chrome.

L'emploi du four électrique permet de transformer ces réductions longues et difficiles en véritables préparations de cours (1).

état parfait de pureté. Certains renferment du carbone, du silicium ou des métaux alcalins; on sait aujourd'hui qu'une très petite quantité de ces impuretés peut faire varier les propriétés physiques et même chimiques de ces corps simples. Il nous semble donc important de déterminer avec soin l'état de pureté des métaux obtenus au moyen du four électrique.

(1) Les oxydes de nickel et de cobalt sont aussi réduits avec rapidité par le charbon dans le four électrique. Nous avons obtenu dans ces conditions des fontes qui renfermaient :

| | 1. | 2. | 3. |
|--------------|-------|-------|-------|
| Nickel..... | 86.10 | 87.62 | 94.40 |
| Carbone..... | 13.47 | 11.90 | 6.19 |

Un échantillon de cobalt préparé avec un excès d'oxyde nous a donné dans trois analyses successives :

| | | | |
|------------------|-------|-------|-------|
| Carbone 0/0..... | 0.726 | 0.732 | 0.741 |
|------------------|-------|-------|-------|

Manganèse. — Le protoxyde de manganèse pur est mélangé de charbon et chauffé dans l'arc. Lorsque l'on opère avec 300 ampères et 60 volts, la réduction est complète en cinq ou six minutes. Il reste, au fond du creuset, un culot de carbure de manganèse de 100 à 120 grammes.

La réduction peut se faire d'une façon un peu plus lente et exige dans ce cas dix à quinze minutes avec un arc voltaïque mesurant 100 ampères et 50 volts.

Lorsque l'on opère en présence d'un excès de charbon, le manganèse se sature de carbone et l'on obtient des fontes fournissant à l'analyse les chiffres suivants :

| | 1. | 2. | 3. | 4. |
|----------------|-------|-------|-------|-------|
| Manganèse..... | 85,00 | 85,82 | 90,60 | 94,06 |
| Charbon..... | 14,59 | 13,98 | 10,20 | 6,35 |

Mais si la réduction se produit en présence d'un excès d'oxyde, la quantité de carbone diminue beaucoup, et, dans certains culots, on n'obtient plus que 4 à 5 0/0 de charbon. Lorsque la fonte de manganèse ainsi préparée ne renferme que peu de carbone, le métal peut se conserver facilement dans des vases ouverts ; mais aussitôt que la quantité de carbure augmente, l'humidité de l'air ne tarde pas à le décomposer. De petits fragments placés dans l'eau se transforment en vingt-quatre heures, en fournissant un mélange gazeux d'hydrogène et de carbures d'hydrogène.

Chrome. — On sait que la réduction du sesquioxyde de chrome par le charbon est bien plus difficile que celle du protoxyde de manganèse. Cette opération, au four électrique, ne demande que huit à dix minutes, lorsque l'on peut disposer d'un courant de 350 ampères et 50 volts.

Le mélange de sesquioxyde de chrome calciné et de charbon est réduit avec facilité et laisse un culot brillant, parfaitement fondu, de 100 à 110 grammes environ. Avec un courant de 50 volts et 100 ampères, l'expérience se fait sur une quantité de matière un peu plus faible en quinze minutes au maximum.

Un courant de 30 ampères et de 50 volts suffit pour fournir un culot de 10 grammes en trente ou quarante minutes.

Le métal fondu est adhérent au creuset. Suivant que la quantité d'oxyde ou de charbon domine, on obtient un carbure plus ou moins riche en carbone. Les différents échantillons préparés dans ces conditions nous ont donné comme teneur en carbone les chiffres suivants :

| | 1. | 2. | 3. | 4. |
|--------------|-------|-------|-------|-------|
| Chrome..... | 87,37 | 86,25 | 90,30 | 91,70 |
| Carbone..... | 11,92 | 12,85 | 9,47 | 8,60 |

Lorsque l'on a obtenu cette fonte de chrome, il est possible de l'affiner par une seconde opération. Le carbure métallique obtenu précédemment, concassé en fragments grossiers, est placé dans un creuset de charbon, brasqué avec soin à l'oxyde de chrome et recouvert du même oxyde (1). Ce mélange est soumis, à nouveau, à la température de l'arc électrique ; l'oxyde superficiel fond, puis le métal entre aussi en fusion et perd alors peu à peu tout le carbone qu'il renferme. Le chrome ainsi préparé, chauffé dans un courant de chlore, se transforme en chlorure volatil sans laisser trace de charbon.

Ce procédé permet d'obtenir le chrome métallique rapidement et en assez grande quantité ; il ne nécessiterait pas une dépense très importante si l'on pouvait disposer d'une force motrice produite par une chute d'eau, puisque la machine dynamo-électrique qui nous a servi dans ces expériences n'avait qu'une valeur de 2,200 francs.

Cette réduction ne s'effectue pas seulement avec le sesquioxyde de chrome produit dans les laboratoires. Elle peut aussi bien se produire au moyen du fer chromé $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ que l'on rencontre dans la nature. On obtient alors un alliage fondu et parfaitement homogène de fer et de chrome. Il est facile de transformer le chrome de cet alliage en chromate. Pour cela, il suffit de projeter l'alliage grossièrement pulvérisé dans un bain de nitrate de potasse ou de nitrate de soude en fusion ; il se fait du sesquioxyde de fer insoluble et du chromate alcalin soluble dans l'eau, que l'on peut préparer et purifier par cristallisation.

Ces expériences sur la préparation des métaux difficilement fusibles ont été faites au Conservatoire des Arts et Métiers, grâce à l'obligeance du colonel Laussedat, qui a bien voulu continuer à mettre à notre disposition une force motrice de 45 chevaux, et je tiens à lui adresser ici tous mes remerciements.

N° 5. — Sur le fluorure de lithium ; par M. C. POULENC.

Ce composé, ainsi que l'a démontré Berzélius (2), s'obtient anhydre par l'évaporation de sa solution aqueuse. Mais la faible solubilité de ce corps dans l'eau et le caractère mal défini de sa cristallisation rendent ce procédé peu pratique.

(1) Lorsque l'oxyde à réduire est facilement fusible, on doit brasquer l'intérieur du creuset de charbon avec une couche épaisse de magnésie calcinée agglomérée avec une petite quantité d'eau, puis séchée au four Perrot.

(2) BERZÉLIUS, *Annales de chimie et de physique*, 2^e série, t. 24, p. 61.

On arrive à de meilleurs résultats en employant les méthodes par voie sèche dont je me suis servi jusqu'à présent pour obtenir les fluorures à l'état anhydre et cristallisé. Mais ici, comme pour les fluorures alcalino-terreux, on ne doit pas songer à recourir à la volatilisation comme moyen de cristallisation. Le fluorure amorphe obtenu par l'acide fluorhydrique gazeux, soit sur le chlorure, soit sur l'oxyde de lithium, se volatilise à peine au rouge blanc et sans présenter de caractère apparent de cristallisation.

J'ai donc cherché à réaliser la cristallisation de ce composé au moyen de dissolvants employés précédemment dans la préparation des fluorures alcalino-terreux (1).

Action d'un mélange de fluorhydrate de fluorure de potassium et de chlorure de potassium sur le fluorure de lithium amorphe. — Mélangé intimement avec quatre fois son poids de fondant, le fluorure de lithium est amené en fusion tranquille et limpide, puis soumis à un refroidissement lent. Dans ces conditions, on obtient, après le lavage à l'eau, une masse cristalline formée d'un mélange de cristaux formés d'octaèdres réguliers et de petites paillettes nacrées. L'analyse qui conduit à adopter, pour ce mélange, la formule du fluorure de lithium anhydre montre que ce sont là deux formes cristallines différentes d'un même composé.

Ce résultat devait m'amener à tenter d'isoler chacune de ces variétés en faisant réagir séparément, soit le fluorhydrate de fluorure, soit le chlorure alcalin sur le fluorure de lithium.

Action du fluorhydrate de fluorure de potassium. — Quelles que soient les proportions des deux corps en présence, on n'obtient plus dans ce cas que les petites paillettes nacrées précédemment décrites.

Action du chlorure de potassium. — Bien que la forme varie avec les quantités de chlorure alcalin employées, il est facile de se convaincre, par l'examen au microscope, que les cristallites d'octaèdres et les belles lames nacrées obtenues en augmentant considérablement la proportion de chlorure de potassium sont au fond identiques. En effet, ces dernières qui présentent à l'aspect un ensemble de stries parallèles, ne sont autres que des files d'octaèdres réguliers allongés suivant un axe quaternaire du cube.

Propriétés. — Le fluorure de lithium est un peu soluble dans l'eau, mais insoluble dans l'alcool à 95°.

L'acide chlorhydrique, même à l'ébullition, l'attaque plus diffi-

(1) C. POULENC, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. 116, p. 987.

cilement que l'acide azotique qui le dissout presque à la température ordinaire.

L'acide sulfurique le transforme, par une faible élévation de température, en sulfate de lithine avec élimination d'acide fluorhydrique.

Chauffé dans un courant d'acide fluorhydrique gazeux, il fond vers $1,000^{\circ}$ et ne se volatilise partiellement qu'à $1,100$ ou $1,200^{\circ}$. Il se présente alors sous l'aspect d'une masse fondue transparente, mais non cristallisée.

La vapeur d'eau passant sur le fluorure de lithium porté au rouge le décompose à peine.

Il n'en est pas de même de l'acide chlorhydrique gazeux qui, dans les mêmes conditions, donne du chlorure de lithium et de l'acide fluorhydrique.

Analyse. — Le fluorure de lithium, attaqué par l'acide sulfurique dans une capsule de platine tarée donne, après évaporation et calcination au rouge, du sulfate de lithine, du poids duquel on déduit le poids du lithium cherché.

Pour contrôle, ce sulfate de lithine est transformé en phosphate de lithine par l'action du phosphate de soude en présence de l'ammoniaque. Du poids de ce phosphate séché à 100° , on calcule le poids du lithium, qui doit être identique à celui trouvé dans le premier cas.

Le fluor peut être dosé facilement par le procédé de M. Ad. Carnot, car le fluorure de lithium est décomposé presque à la température ordinaire par l'acide sulfurique; on se trouvera donc dans d'excellentes conditions pour transformer le fluor en fluorure de silicium, puis en fluosilicate de potassium.

| | Trouvé. | Calculé
pour Li.F. |
|--------------|---------------|-----------------------|
| Lithium..... | 26.58 à 26.71 | 26.90 |
| Fluor..... | 72.73 à 72.84 | 73.10 |

Conclusion. — En résumé, le fluorure de lithium, par sa faible solubilité, son point de volatilisation supérieur à celui des fluorures de potassium et de sodium, et sa cristallisation en octaèdres sous l'influence des chlorures alcalins, tend à établir la transition entre les fluorures alcalins et les fluorures alcalino-terreux. Il se distingue de ces derniers en ce qu'il ne forme pas de fluochlorure (1).

(1) *Note rectificative.* — Je me fais un plaisir de reconnaître à MM. Thorpe et Rodger la priorité en ce qui concerne la découverte du fluorure de thiophosphoryle que j'avais eu également occasion de signaler dans mes recherches sur le pentafluochlorure de phosphore.

N° 6. — Sur la production du saccharose pendant la germination de l'orge et pendant la maturation de la pomme; par M. L. LINDET.

Le rôle que les hydrates de carbone, accumulés dans les cellules végétales, sont appelés à jouer, au moment où le fruit, la graine accomplissent une phase nouvelle de leur vie, est un de ceux que la physiologie a le plus d'intérêt à connaître. Si l'on peut saisir les transformations que ces hydrates de carbone subissent, c'est à ce moment seulement qu'on saurait le faire; car ces transformations président nécessairement aux modifications physiologiques dont le fruit et la graine vont être le siège; et c'est précisément parce que j'ai rencontré, dans deux phénomènes physiologiques essentiellement différents, la germination d'une graine et la maturation d'un fruit, la même transformation chimique, que j'ai voulu, dans une même note, grouper les résultats de mes recherches.

I. — MM. Brown et Morris ont dernièrement annoncé que le malt était toujours plus riche en saccharose que l'orge dont il provenait. Ils ont même été assez heureux pour établir par une expérience directe, en faisant croître des germines détachés d'orge sur une solution de maltose, que le saccharose peut prendre naissance aux dépens de ce sucre, et par conséquent aux dépens de l'amidon, dont la transformation en maltose au sein même de l'organisme végétal ne fait de doute pour personne.

Au moment où le mémoire de MM. Brown et Morris paraissait, je poursuivais, en me plaçant à un point de vue plus industriel que physiologique, l'étude de la même question, et recherchais le saccharose dans une série d'échantillons prélevés, à la brasserie de la Comète (Châlons-sur-Marne), sur une même couche d'orge en germination. Ces échantillons, je les dois à M. Cousin, directeur technique de cette brasserie, qui les a lui-même récoltés et séchés dans des conditions identiques. La germination, poursuivie dans un germoir mécanique du système Saladin, avait été de la plus grande régularité.

Pour rechercher dans chacun de ces échantillons le saccharose, j'ai profité de ce fait que l'alcool à 91° environ, mis au contact de l'orge, finement broyée, dans un appareil à épuisement, dissout aisément le saccharose, en n'entraînant qu'une faible quantité de sucre réducteur. L'alcool a été ensuite évaporé au vide, le résidu repris par l'eau, a été traité par l'oxyde de plomb hydraté, de façon à fixer les acides gras que l'alcool avait dissous; puis le liquide,

ainsi déféqué, a été, avant et après inversion, examiné au saccharimètre et analysé par la liqueur de cuivre.

Le procédé d'inversion que j'ai suivi est le procédé connu dans l'industrie et les laboratoires de l'État sous le nom de *procédé Clerget*, tel qu'il a été dernièrement réglementé par le Comité consultatif des arts et manufactures (chauffage au bain-marie des liqueurs en présence de 10 0/0 d'acide chlorhydrique, de façon que le liquide passe de la température ordinaire à celle de 67-68° en dix ou douze minutes). Ce procédé offrait pour moi cet avantage que, dans ces conditions, comme j'ai pu m'en assurer en opérant sur du maltose que M. Jungfleisch a bien voulu mettre à ma disposition, le maltose ne s'invertit pas.

Les opérations d'épuisement, d'évaporation, de dosages ont été faites dans des conditions identiques et m'ont donné, appliquées aux différents échantillons d'orge, les résultats suivants :

| Date du prélèvement. | | | | Durée
de
la germination. | Saccharose 0/0
de l'orge touraillée
(10 0/0 d'eau). |
|----------------------|----------------|--------------------|-------|--------------------------------|---|
| 9 | décembre 1892, | 9 h. du matin..... | | 46 h. | 0,99 |
| 10 | — | — | | 70 | 1,85 |
| 11 | — | — | | 94 | 2,20 |
| 12 | — | — | | 118 | " |
| 13 | — | — | | 142 | 2,31 |
| 14 | — | — | | 166 | 2,74 |
| 15 | — | — | | 190 | " |
| 16 | — | — | | 214 | 2,84 |
| 17 | — | 5 h. du matin..... | | 234 | 3,09 |

Les rotations observées avant et après inversion ont concordé sensiblement avec celles qu'auraient fournies les nombres ci-dessus. Les excédents de rotation sont attribuables à la petite quantité de sucres réducteurs qui accompagnaient le saccharose.

Ces liquides renferment, à côté du saccharose, des sucres réducteurs dont la quantité augmente d'une façon régulière, du commencement à la fin de la germination, depuis 2,72 0/0 jusqu'à 6,28 0/0 de l'orge. La courbe qui représente l'augmentation de ces sucres réducteurs est sensiblement parallèle à celle que les nombres trouvés plus haut pour le saccharose permettent de tracer.

La seule substance que l'on voit diminuer progressivement dans l'orge en germination est l'amidon, et l'on ne peut s'empêcher d'être frappé du rapport qui existe entre l'amidon qui décroît et le saccharose qui augmente, et de trouver là une confirmation de ce

fait, que le saccharose, dans certaines circonstances, peut être produit aux dépens de l'amidon.

C'est à une conclusion semblable que je suis arrivé en suivant les transformations des hydrates de carbone contenus dans la pomme à cidre, au cours de sa maturation et de son développement.

II. — Les pommes sur lesquelles ont porté mes recherches appartenaient à la variété « petit doux ». Elles m'ont été adressées, par lots successifs, par M. Hérissant, directeur de l'École d'agriculture des Trois-Croix, près de Rennes, qui les cueillait tous les quinze jours, depuis le 24 juillet jusqu'au 3 novembre, sur un même arbre de son verger modèle.

Sur chacun des envois, je prélevais trois à quatre lots de pommes moyennes que j'enfermais à l'obscurité et que j'analysais à des époques régulièrement espacées. J'ai pu suivre dans ces conditions aussi bien la maturation sur l'arbre que la maturation complémentaire qui s'accomplit au fruitier.

Les seuls hydrates de carbone que j'aie, à quelque moment de leur maturation, rencontrés dans les pommes petit doux, sont, en dehors des matières celluloses, l'amidon, le saccharose et le sucre inverti. Or, j'ai vu d'une façon constante le saccharose et le sucre inverti augmenter, au fur et à mesure que l'amidon disparaissait, et il me semble alors naturel de conclure que le saccharose a été fourni par l'amidon.

La quantité de sucres fermentescibles est toujours inférieure cependant à la quantité d'amidon qui disparaît par la maturation complémentaire ; la perte que la pomme subit dans ces conditions, en hydrates de carbone, est d'autant plus sensible qu'elle approche de sa maturation naturelle ; mais cette perte n'a rien qui puisse surprendre, étant donné que le fruit respire et épaissit peut-être ses tissus celluloses aux dépens des sucres, et spécialement du sucre inverti.

A la fin de la maturation complémentaire, comme aussi à la fin de la maturation sur l'arbre, au moment où le fruit ne contient plus que 2 0/0 d'amidon, on voit le saccharose diminuer, le sucre inverti augmenter au contraire, comme si la transformation du saccharose en sucre inverti continuait avec la même régularité, et comme si la transformation de l'amidon en saccharose se ralentissait sitôt que la réserve commence à s'épuiser.

Le tableau suivant donne à la fois les résultats d'analyse que j'ai obtenus sur les pommes cueillies de quinze jours en quinze jours,

et sur ces mêmes pommes conservées au fruitier : les chiffres écrits en caractères gras indiquent les premiers.

| | AMIDON. | SACCHAROSE. | SUCRE INVERT. |
|------------------------------|---------|-------------|---------------|
| 1^{re} série. | | | |
| 26 juillet..... | 4.6 | 1.1 | 6.4 |
| 2^e série. | | | |
| 6 août..... | 4.6 | 1.2 | 6.6 |
| 3^e série. | | | |
| 23 août..... | 4.9 | 1.2 | 6.3 |
| 24 août..... | 4.3 | 1.5 | 6.6 |
| 6 septembre..... | 2.8 | 2.1 | 9.3 |
| 15 septembre..... | 1.0 | 1.2 | 10.3 |
| 4^e série. | | | |
| 7 septembre..... | 5.6 | 2.2 | 8.3 |
| 14 septembre..... | 3.7 | 2.7 | 8.7 |
| 20 septembre..... | 1.3 | 2.7 | 9.5 |
| 25 septembre..... | 1.1 | 1.4 | 10.1 |
| 5^e série. | | | |
| 21 septembre..... | 3.6 | 2.5 | 8.3 |
| 27 septembre..... | 3.0 | 2.1 | 8.5 |
| 3 octobre..... | 2.1 | 2.7 | 9.4 |
| 6^e série. | | | |
| 4 octobre..... | 3.3 | 2.2 | 8.2 |
| 9 octobre..... | 2.8 | 2.4 | 8.5 |
| 14 octobre..... | 2.2 | 2.6 | 8.7 |
| 21 octobre..... | 1.6 | 3.0 | 8.9 |
| 7^e série. | | | |
| 18 octobre..... | 2.1 | 3.7 | 8.6 |
| 30 octobre..... | 1.1 | 3.0 | 9.3 |
| 6 novembre..... | 0.8 | 2.5 | 9.5 |
| 8^e série. | | | |
| 3 novembre..... | 0.8 | 2.9 | 9.4 |

L'amidon a été dosé, sur la pulpe préalablement lavée, en suivant le procédé de M. Baudry, tel que je l'ai modifié (ébullition de la pulpe en présence d'une solution saturée de sel et d'acide salicylique). Les sucres ont été calculés d'après la réduction des liquides, avant et après inversion Clerget, et les dosages vérifiés par l'analyse saccharimétrique.

Le saccharose a été extrait en nature de la pomme, extrait également du malt, en détruisant le sucre réducteur par un mélange de chaux et de sulfate de cuivre, saturant l'excès de chaux par l'acide oxalique et reprenant les liquides évaporés par l'alcool méthylique concentré.

N° 9. — Sur une nouvelle méthode de préparation de la méthylamine ainsi que sur la constitution de l'hexaméthylène-tétramine; par MM. TRILLAT et FAYOLLAT.

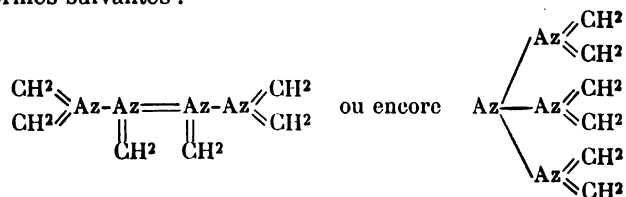
La formation de la méthylamine et de l'éthylamine par cette nouvelle méthode repose sur la réduction des combinaisons ammoniacales de l'aldéhyde méthylique et de l'aldéhyde acétique.

Avant d'entrer dans de plus amples détails, nous expliquerons quelle est la considération qui nous a mis sur la voie de ces méthodes.

Lorsqu'on mélange les solutions aqueuses d'aldéhyde méthylique et d'ammoniaque, il se produit un échauffement considérable : le liquide évaporé laisse comme résidu des cristaux en aiguilles hexagonales très solubles dans l'eau.

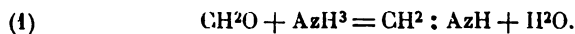
Ce composé a été étudié par plusieurs chimistes notamment par MM. Tollens (1), Butlerow (2), Schwarz (3) et divers auteurs qui l'ont appelé hexaméthylène-tétramine et lui ont donné la formule $Az^4(CH^3)^6$.

Pour expliquer la constitution de cette formule, on lui a donné les formes suivantes :



Or, tandis que la formule compliquée $Az^4(CH^3)^6$ est, vu les divergences des auteurs, difficilement explicable, la formule simplifiée $Az^3(CH^3)^3$ se prête beaucoup plus aisément à un développement rationnel. Cette formule simplifiée est d'autant plus admissible que le calcul de la densité de vapeur de l'hexaméthylène-tétramine est loin de permettre de conclure rigoureusement à la formule doublée.

La diméthylène-diamine-méthane se formerait de la manière suivante. 1 molécule d'ammoniaque et 1 molécule de formaldéhyde réagiraient d'abord avec élimination d'eau :

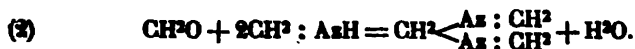


(1) *Berichte der deut. chem. Gesellschaft*, t. 17, p. 656.

(2) *Annalen*, t. 115, p. 322.

(3) SCHWARZ, *Chemiker Zeitung*, 1890, p. 787.

La méthylène-imide se combinerait ensuite avec l'aldéhyde pour donner le diméthylène-diamine-méthane



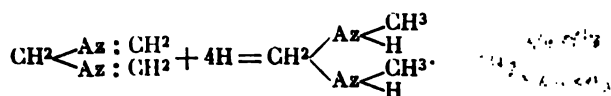
Comme analogie, citons l'anhydroformaldéhydaniline $\text{C}_6\text{H}_5\text{Az} : \text{CH}^2$ correspondant au composé de la formule (1). En faisant agir l'aldéhyde formique sur la monométhylaniline, on obtient le corps $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{AzCH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{AzCH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$, dont la constitution correspond à celle du composé de la formule (2).

Réduction des combinaisons obtenues avec l'ammoniaque et les aldéhydes. — En traitant la combinaison ammoniacale de l'aldéhyde méthylique par le zinc et l'acide chlorhydrique, il se produit une fixation d'hydrogène. Par la saponification, on obtient facilement la méthylamine. Il n'est pas nécessaire d'isoler le dérivé ammoniacal : on opère sur un mélange d'aldéhyde et d'ammoniaque.

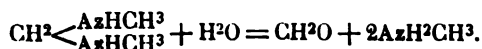
100 grammes d'aldéhyde formique et 125 grammes d'ammoniaque sont mélangés et étendus avec 2 litres d'eau froide. On ajoute 200 grammes de limaille de zinc et l'acide chlorhydrique nécessaire pour le dissoudre complètement. Cette addition d'acide chlorhydrique doit se faire très lentement et à froid : à la fin de la réduction, on peut chauffer légèrement. On sature la liqueur par un grand excès de soude ou de potasse, et on y fait passer un violent courant de vapeur d'eau afin d'entraîner l'ammoniaque et la méthylamine. On reçoit celles-ci dans de l'eau acidulée par de l'acide chlorhydrique ; après évaporation, on sépare les deux chlorhydrates par l'alcool absolu qui dissout le sel de la méthylamine.

Il est important de s'assurer, pendant la distillation, que le liquide dans lequel on fait passer la vapeur est fortement alcalin : l'entraînement des dernières parties de méthylamine s'effectue très lentement et difficilement.

On peut expliquer ainsi la marche de la réaction. Le méthylène-diamine-méthane fixerait d'abord 4 molécules d'hydrogène :

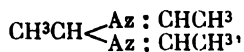


Ce composé subirait ensuite une hydratation :

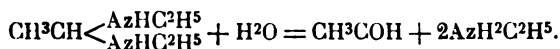
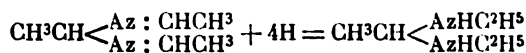


Pour obtenir l'éthylamine, on suit une marche tout à fait analogue. L'explication de la réaction semble au premier abord difficile à établir.

En effet, la combinaison ammoniacale de l'aldéhyde acétique, connue sous le nom d'aldéhydate d'ammoniaque $\text{CH}^3\text{CH}(\text{OH}).\text{AzH}^3$, n'a aucune analogie avec celle de l'aldéhyde méthylique. Mais cette objection n'est qu'illusoire. Il existe une combinaison tout à fait analogue :



laquelle a été décrite par M. Schiff sous le nom d'hydracétamide (1) et obtenue en faisant agir de l'aldéhyde acétique sur une solution alcoolique d'ammoniaque. Il est à supposer que l'hydracétamide se forme aussi pendant la réaction et que l'hydrogène agit sur elle de la même manière que sur le dérivé ammoniacal de l'aldéhyde méthylique :



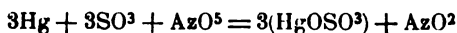
N° 8. — Note sur le dosage de l'azote nitrique à l'aide du nitromètre; par M. Émile HENRY.

Depuis quelques années, on a substitué aux procédés de dosage des acides nitreux ou nitrique par les procédés Schlœsing, ou par peroxydation et titration d'un sel de fer au minimum, l'emploi du nitromètre.

Cet instrument, très usité aujourd'hui à cause de la rapidité du travail dans les industries fabriquant ou employant des composés nitreux ou nitrique, est fort imparfait et peut conduire à des résultats inexacts, d'abord par suite de sa construction, puis par manque de certaines précautions de la part de l'opérateur.

L'instrument employé dans les laboratoires a la forme 1 pour les liquides et 2 pour les solides.

Le principe de l'appareil est le suivant : dans la boule (a), on met en présence le composé nitrique avec de l'acide sulfurique pur et du mercure. L'oxydation de ce dernier métal aux dépens de l'acide nitrique donne lieu à une production de bioxyde d'azote qui déplace le mercure dans l'autre branche de l'appareil.



(1) BEILSTEIN, *Handbuch der organischen Chemie*.

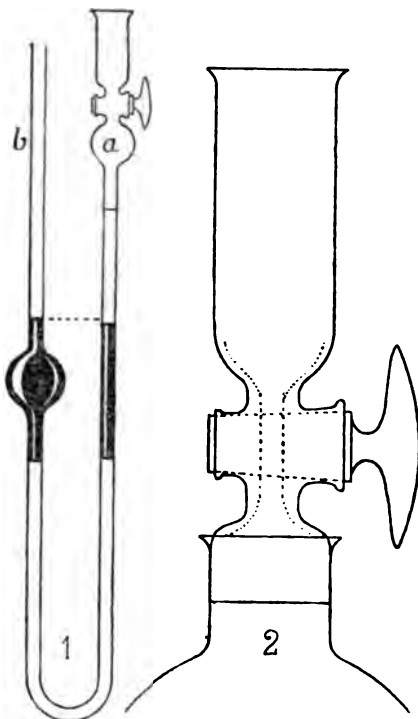
Le bioxyde d'azote étant quelque peu soluble dans l'acide sulfurique, l'on conçoit qu'il y ait là quelques chances d'erreur dans le résultat obtenu. Il est donc utile de n'employer que le moins possible d'acide sulfurique pour la réaction et le lavage de l'entonnoir, toutes conditions de bon travail gardées.

Pour déterminer la réaction complète, il faut agiter énergiquement le liquide et le mercure. Lorsque le volume ne varie plus, on équilibre la pression du gaz avec la pression extérieure. Pour cela, on place le niveau du mercure du tube *b* un peu au-dessous du 1/7 inférieur de la hauteur de l'acide sulfurique de la branche *a*, en s'arrangeant de telle sorte qu'il y ait légère dépression dans cette dernière branche. On fait entrer dans le tube *a* de petites quantités d'acide sulfurique jusqu'à ce que l'équilibre soit établi. Il faut qu'il reste sur le gaz (c'est-à-dire dans l'entonnoir) le moins d'acide possible, car alors la pression extérieure s'augmente de la valeur de la colonne liquide.

En même temps que cette introduction d'acide sulfurique liquide permet d'établir un équilibre parfait avec la pression atmosphérique, elle lave les parois de la boule et du tube en les débarrassant des petites gouttelettes de mercure enveloppées de bulles gazeuses qui, les maintenant adhérentes au verre, donneraient des résultats inexacts.

Une fois la pression des gaz équilibrée avec celle de l'atmosphère, on laisse l'appareil prendre la température ambiante. De temps en temps, en ouvrant le robinet, on laisse entrer de l'acide sulfurique pour équilibrer la dépression produite par le refroidissement des gaz. Lorsqu'il n'entre plus d'acide sulfurique, la température des gaz est celle de la température ambiante.

Par suite de la faible solubilité du bioxyde d'azote dans l'acide



sulfurique et des petites quantités de protoxyde d'azote qui peuvent se produire, et pour cette autre raison que l'acide sulfurique étant plus visqueux que l'eau qui a servi à la graduation de l'instrument, on est conduit à obtenir des résultats inférieurs aux résultats réels, et, pour cette raison, opérer comparativement avec un nitrate pur ou tout autre produit nitré dont on connaît la teneur exacte. Pour ne pas faire ce travail comparatif à chaque essai, on le fait de temps en temps pour chaque instrument ou lorsque les températures ambiantes sont par trop différentes.

Pour les dosages des corps cristallisés ou solides, la forme du nitromètre 2 laisse beaucoup à désirer.

Pendant l'agitation du mercure et du liquide nitreux, la pression des gaz peut soulever l'entonnoir si la pression de la main n'est pas suffisante pour le maintenir. D'un autre côté, si on appuie trop fort, on court le danger de briser l'instrument entre ses doigts.

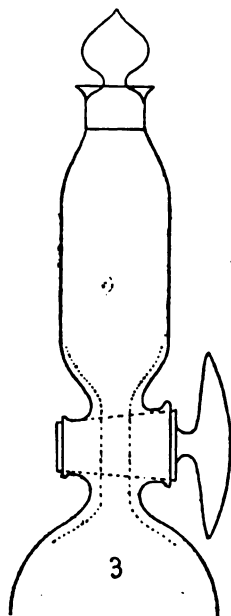
Il est vrai que cet instrument permet de dissoudre les corps à analyser dans la boule même (cette introduction des corps à analyser dans de l'acide sulfurique, à la surface du mercure, me paraît devoir entraîner des pertes de gaz, quelle que soit l'habileté de l'opérateur).

Un instrument plus commode est celui représenté ci-joint. Le robinet présente un trou de grand diamètre. L'entonnoir est fermé à l'émeri.

Supposons que nous ayons à doser l'azote d'un coton nitrique. Après avoir amené l'acide sulfurique surnageant le mercure au-dessus du robinet que nous fermons alors, nous dissolvons le coton dans l'entonnoir même avec de l'acide sulfurique, nous introduisons la solution dans l'appareil et continuons le dosage comme précédemment.

Pour un nitrate, on le jette pesé au fond de l'entonnoir qui doit contenir deux ou trois gouttes d'eau, puis on laisse couler rapidement quelques centimètres cubes d'acide sulfurique concentré en refermant immédiatement. Quand le nitrate est dissous, on l'introduit dans l'appareil et continue comme devant.

Pendant le travail (contrairement au dire de certains chimistes),



je crois qu'il est préférable de maintenir la pression des gaz inférieure à la pression atmosphérique, la solubilité des gaz augmentant avec la pression et, par conséquent, augmentant les chances d'erreur.

CHIMIE INDUSTRIELLE.

N° 9. — Action du soufre sur la fonte de moulage; d'après un mémoire présenté par M. KEEP, au congrès de Chicago.

On sait qu'on emploie pour les moulages, de la fonte grise, dans laquelle la plus grande partie du carbone est à l'état de graphite et qui contient du silicium en quantité très appréciable. Quelquefois, on verse directement dans les moules le métal sortant du haut-fourneau, mais fréquemment on lui fait subir une deuxième fusion, le plus souvent dans des cubilots où les lingots sont chargés en contact direct avec le combustible. Ce combustible, ordinairement du coke, peut contenir du soufre, et l'on admet en général que ce métalloïde, s'incorporant partiellement à la fonte, exerce une action nuisible et la transforme en fonte blanche. Les défauts des pièces moulées sont maintes fois attribués à cette impureté du combustible. M. Keep combat cette opinion et ne croit pas, en raison de la difficulté qu'il a éprouvée à introduire du soufre dans la fonte grise, qu'un combustible qui en renferme rarement plus de 1 0/0, puisse être la raison de défauts autres qu'un accroissement du retrait, d'autant plus que la refusion en élimine une bonne partie.

Plus la fonte sera riche en carbone et en silicium, et moins l'influence du soufre se fera sentir.

D'une façon générale, l'action du soufre est d'éliminer le carbone et le silicium, de diminuer la résistance et d'accroître le retrait; mais si, dans les conditions de la pratique, la fonte n'en absorbe que fort peu (et ceci est prouvé par tous les essais), cet inconvénient ne sera que peu redoutable dans un atelier de moulage. Si la fonte grise sort du cubilot à l'état de fonte blanche, cela tient à la diminution du silicium, et on peut y remédier en ajoutant du silicium.

M. Keep décrit les très nombreux essais qui l'ont conduit à formuler ces conclusions. Il moulait les barrettes en fonte, longues de 31 centimètres, les unes carrées, de 161 centimètres carrés de

section, les autres rectangulaires de 64 centimètres carrés de section; il mesurait leur résistance de rupture transversale, le retrait sur 31 centimètres et la portion de la barre qui passe à l'état de fonte dure.

Parmi toutes ces expériences nous citerons les suivantes :

Dans de petites poches de coulée on versa, sur du sulfure de fer à 25 0/0 de S broyé finement, de la fonte à 2,50 0/0 de silicium, en ajoutant assez de ferro-silicium pour maintenir ce dernier élément constant. En enlevant les parties flottantes, on recueillit des alliages satisfaisants, de teneurs 0,10, 0,30, 0,50, 0,80 et 1 0/0 de soufre. Malgré ces teneurs, on n'eut qu'une faible proportion de fonte blanche; la résistance diminua (passa de 110 à 88 kilogrammes par centimètre carré), le retrait s'accrut régulièrement. Toutefois, de 0,00 à 0,10 0/0 la résistance augmente.

Une autre série fut faite avec de la fonte à 1,25 0/0 de Si, 3,50 0/0 de carbone et du sulfure de fer à 22 0/0 de S. Pour S variant de 0,00 à 2 0/0, le silicium a varié de 1,25 à 1,02 0/0, et le carbone de 3,50 à 3,02 0/0. Pour se rendre compte de l'action réelle du soufre, on fabriqua avec la même fonte des produits égaux en Si et C, en y introduisant du fer en fil. En comparant les échantillons correspondants, on a pour les barres sulfurées de 0,10 à 1,50 0/0 S, des résistances inférieures de 20 à 40 kilogrammes par centimètre carré; le retrait était irrégulier, mais moins élevé au-dessus de 1 0/0. A partir de 0,30 S, l'échantillon est entièrement transformé en fonte dure.

Enfin, à la même fonte on ajouta du sulfure de fer à 2,50 0/0 S, et du silicium pour maintenir cet élément égal à 1,25 0/0. Nous extrayons de la liste des épreuves les chiffres ci-dessous :

| TENEUR EN S. | CARBONE. | RÉSISTANCE
en kilogrammes
par
cent. carré. | RETRAIT
en millimètres
pour
31 centimètres. | PROPORTION
fonte dure. |
|------------------------|----------|---|--|---------------------------|
| Fonte primitive 0.04 . | 3.50 | 94.4 | 4.21 | 15 ^{mm} |
| 0.10 . | 3.49 | 105.7 | 4.80 | 43 |
| 0.50 . | 3.43 | 100.4 | 5.61 | 25 |
| 0.80 . | 3.39 | 109.9 | 6.12 | entièrement à partir |
| 2 00 . | 3.22 | 115.6 | 6.25 | de 0.80 0/0 S. |

Le carbone est variable; pour savoir l'effet de cette réduction, on a dans la fonte sans soufre réduit ce carbone, sans changer le silicium, et une barette contenant 3,25 0/0 C, avait pour résistance

129^{kg},7, et comme retrait 4^m,41. 2 0/0 de soufre donnent donc une diminution de résistance de 14^{kg},1 et un retrait plus fort de moitié. La fonte est aussi totalement blanche, tandis que des essais directs montrent qu'elle ne se transforme en fonte blanche, sans soufre, que lorsque le carbone est réduit à 2,25 0/0.

Se basant sur ces résultats, M. Keep considère qu'il n'est pas exact de dire que le soufre fait prendre la forme combinée à une portion du carbone de la fonte, mais bien qu'il y a diminution du carbone et du silicium par l'introduction du soufre, et ce sont ces deux causes qui tendent à transformer la fonte grise en fonte blanche. Dans tous les essais, on a été obligé, pour démontrer ce dernier fait, d'employer des méthodes spéciales afin d'enrichir assez la fonte. Au cours des opérations ordinaires du moulage, il n'en sera pas ainsi; c'est à peine si la fonte grise contiendra 0,10 0/0 de soufre après refusion au cubilot; or, cette petite quantité n'a que très peu d'influence et, en tout cas, on la corrigera facilement en ajoutant quelque peu de silicium.

On peut ajouter à cela que l'effet d'une augmentation de soufre devrait être d'accroître le retrait; or, la pratique montre que la fonte qu'on refond à plusieurs reprises donne aux pièces moins de retrait que la fonte primitive.

Les variations de résistance ne semblent pas être en relation avec les teneurs en soufre. Il existe même des fontes suédoises, sulfureuses, employées à la fabrication des canons. En résumé, on est fondé à croire que le soufre du coke n'est pas dangereux. K. N.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Combinaison de l'acide oxalique avec les acides titanique et stannique; E. PÉCHARD (*C. R.*, 1893, t. 116, p. 1513). — Les acides titanique et stannique qui se dissolvent dans les acides minéraux concentrés pour donner des sels en général incristallisables, peuvent donner des combinaisons cristallisables avec l'acide oxalique ou les oxalates.

1° *Combinaison de l'acide titanique avec le bioxalate de potassium.* — L'acide titanique, précipité d'une dissolution de chlorure de titane par le carbonate de soude, se dissout abondamment dans une dissolution chaude de bioxalate de potassium. La liqueur lim-

pide, ainsi obtenue, abandonne par refroidissement des cristaux incolores appartenant au système triclinique. Ce composé est le sel de potassium d'un acide renfermant de l'acide oxalique et de l'acide titanique et on peut l'appeler l'*oxalotitanate* de potassium. Ce sel est plus soluble dans l'eau à chaud qu'à froid et on peut le purifier par des cristallisations successives. Il est insoluble dans l'alcool, qui le précipite en fines aiguilles incolores.

La composition de l'oxalotitanate de potassium correspond à la formule $2(\text{C}^2\text{O}^4\text{HK})\text{TiO}^2 + \text{H}^2\text{O}$, ainsi qu'il résulte des analyses.

L'oxalotitanate de potassium et les composés qui en dérivent sont décomposés par les alcalis; une goutte d'ammoniaque donne dans une dissolution de ce sel un précipité d'acide titanique. Ce n'est cependant pas là un procédé pour séparer tout cet acide, car on sait que la présence des acides organiques empêche sa précipitation complète.

2° *Oxalotitanate de baryum*. — Une dissolution d'oxalotitanate de potassium, additionnée d'une quantité équivalente de chlorure de baryum, donne un précipité blanc cristallin d'oxalotitanate de baryum. Ce sel est peu soluble dans l'eau et a une composition qui correspond à la formule $2(\text{C}^2\text{O}^4\text{H}^2)\text{BaO}.\text{TiO}^2$.

3° *Acide oxalotitanique*. — Le sel de baryum mis en suspension dans l'eau est décomposé par une quantité équivalente d'acide sulfurique. On filtre et on concentre la liqueur dans le vide. Il se dépose d'abord un peu d'acide titanique, puis de longues aiguilles se forment au sein d'une eau-mère sirupeuse.

Ces cristaux sont formés par l'acide oxalotitanique; ils sont solubles dans l'eau et dans l'alcool et s'effleurissent rapidement. Ils ont pour formule $(\text{C}^2\text{H}^2\text{O}^4)\text{TiO}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$.

La dissolution de ce composé est fortement acide et ne se combine que difficilement aux alcalis; une goutte de ces réactifs donne en effet de l'acide titanique qui se dissout lentement dans l'oxalate formé et d'autant plus lentement qu'on approche de la saturation.

4° *Acide oxalostannique et oxalostannates*. — L'acide stannique gélatineux est très soluble dans le bioxalate de potasse. La dissolution ainsi obtenue laisse déposer, par évaporation, des cristaux blancs d'oxalostannate de potasse appartenant au système clinorhombique. Ce sel ressemble par ses propriétés à l'oxalotitanate de potasse, mais il s'effleurit plus rapidement que lui. Il est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, et sa composition correspond à la formule $2(\text{C}^2\text{O}^4\text{HK})\text{SnO}^2 + 5\text{H}^2\text{O}$.

Ce sel peut être transformé en sel de baryum d'où on peut isoler

l'acide oxalostannique, cristallisé en écailles nacrées, moins solubles dans l'eau que les cristaux d'acide oxalotitanique.

La silice, même dialysée, n'a pas donné de combinaisons analogues.

P. A.

Recherches sur les chlorosulfures d'arsenic et d'antimoine ;
L. OUVRARD (*C. R.* 1893, t. 116, p. 1516). — L'acide sulfhydrique sec réagit à froid sur le chlorure d'arsenic en donnant un précipité jaune semblable au sulfure d'arsenic. Si l'on continue l'action jusqu'à cessation de dégagement d'acide chlorhydrique, le produit jaune obtenu, lavé au sulfure de carbone sec, se présente sous la forme d'une poudre grenue, cristalline, agissant faiblement sur la lumière polarisée, et mêlée de matière amorphe, dont la quantité varie suivant les conditions de l'expérience et la vitesse du courant d'hydrogène sulfuré, et dont on peut d'ailleurs se débarrasser par lévigation rapide dans le sulfure de carbone.

La matière amorphe et le produit cristallin, étudiés séparément, ont même composition et correspondent à un chlorosulfure d'arsenic de la formule $\text{As}^4\text{S}^5\text{Cl}^2$ ou $\text{As}^3\text{S}^32\text{AsSCL}$.

Ce chlorosulfure est lentement altérable par l'eau bouillante qui le transforme en chlorure d'arsenic et sulfure d'arsenic amorphe, lequel ne tarde pas à se décomposer à son tour en hydrogène sulfuré et acide arsénieux ; il est insoluble dans le sulfure de carbone et soluble dans l'ammoniaque et les carbonates alcalins. Il fond vers 120° et se volatilise, à l'abri de l'air, vers 300° , en se décomposant en chlorure et sulfure d'arsenic.

Si l'hydrogène sulfuré employé dans la préparation précédente n'est pas bien sec, la décomposition du chlorure d'arsenic devient totale, et on n'obtient plus que du sulfure. De même, si, au lieu d'opérer à la température ordinaire, on vient à chauffer, la décomposition est encore totale au bout d'un temps plus ou moins long, avec formation probable de produits intermédiaires.

On peut encore obtenir les chlorosulfures d'arsenic en faisant réagir le chlorure sur le sulfure d'arsenic. Le sulfure d'arsenic précipité se dissout à chaud dans le chlorure, et se dépose par refroidissement ; mais si l'on opère en tube scellé, en chauffant, par exemple, une partie de sulfure d'arsenic As^3S^3 , avec dix parties de chlorure, vers 150° , pendant quelques heures, la dissolution s'effectue, la liqueur devient limpide et, par refroidissement lent, il se fait un dépôt jaune, semblable au sulfure d'arsenic. Après élimination du chlorure d'arsenic en excès et lavage au sulfure de carbone sec, on obtient des cristaux microscopiques d'un chloro-

sulfure répondant à la formule AsSCl , assez facilement fusible et volatil à l'abri de l'air. Ce chlorosulfure est altérable par l'eau comme le premier, il est aussi soluble dans les carbonates alcalins et dans l'ammoniaque. •

Si maintenant on augmente la proportion de sulfure d'arsenic, une partie pour cinq de chlorure, il faut porter la température aux environs de 180° et la maintenir pendant longtemps, pour obtenir une dissolution totale. Après vingt-quatre heures de chauffe et refroidissement lent, on obtient le chlorosulfure préparé d'abord, $\text{As}^4\text{S}^5\text{Cl}^2$, en très petits cristaux jaune clair.

De même en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré sur du chlorure d'antimoine à son point de fusion, en ayant soin de s'arrêter avant que tout le chlorure d'antimoine soit décomposé, on obtient des cristaux rouge brun du chlorosulfure SbSCl , que l'on isole facilement de l'excès de chlorure par leur insolubilité dans le sulfure de carbone chaud.

Ce sont des cristaux transparents, agissant sur la lumière polarisée, facilement fusibles et attaquables par les acides.

Si on prolonge le courant d'acide sulfhydrique jusqu'à cessation de dégagement d'acide chlorhydrique, on obtient le chlorosulfure $\text{Sb}^4\text{S}^3\text{Cl}^2$ ou $\text{Sb}^2\text{S}^32\text{SbSCl}$, en petits prismes à peine transparents.

A température plus élevée, la décomposition est complète et on n'obtient que du sulfure d'antimoine fondu.

P. A.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

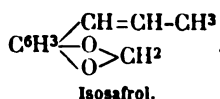
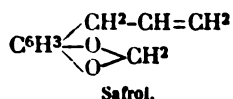
MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 10. — Sur l'essence d'estragon; sa transformation en anéthol; par M. E. GRIMAUX.

La production de l'iso-eugénol par M. Tiemann lui a permis de montrer que l'isomérisie de ce corps avec l'eugénol est due à l'isomérisie des groupements C^3H^3 qu'ils renferment, l'eugénol étant un dérivé allylique et l'iso-eugénol un composé propénylique, représentés par les formules suivantes :



Les travaux de M. Eykmann ont fait voir qu'il existe une relation du même ordre entre le safrol et l'isosafrol, dont j'ai indiqué le premier (1) la formation par l'action de la potasse sur le safrol :



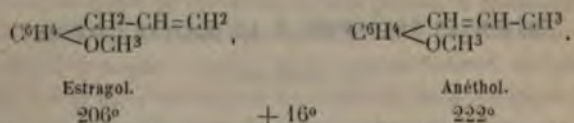
Sous l'influence de la potasse, le groupe $\text{--CH}_2\text{--CH=CH}^2$ s'isomérisie et devient --CH=CH--CH^3 .

Comme le principe cristallisé de l'essence d'anis, l'anéthol renferme, d'après la synthèse de Perkin, un groupe propényle --CH=CH--CH^3 et correspond à l'iso-eugénol et à l'isosafrol; j'ai pensé qu'il devait exister un isomère renfermant le groupe allyle $\text{--CH}_2\text{--CH=CH}^2$ et bouillant environ de 16 à 17° plus bas, rapports des points d'ébullition que l'on observe entre l'eugénol et le safrol et leurs isomères :

| | | |
|----------|---------|-------------|
| Eugénol. | | Isoeugénol. |
| 247°,5 | + 16°,5 | 264° |
| Safrol. | | Isosafrol. |
| 232° | + 16° | 248° |

(1) Bull. Soc. chim., 1869, t. 44, p. 462.

Or, si l'on considère les points d'ébullition attribués par Cahours à l'essence d'anis (222°) et par Laurent à l'essence d'estragon (206°), on observe également une différence de 16°, ce qui ferait supposer que cette dernière est un dérivé allylique et qu'il existe entre ces deux corps les relations exprimées par les formules suivantes :



Si ces vues sont exactes, l'estragol doit se convertir en anéthol sous l'action de la potasse, ce qui a lieu en effet, comme le montrent les expériences suivantes.

J'ai dû d'abord refaire l'étude de l'essence d'estragon, qui n'a été l'objet d'aucun travail depuis les recherches de Laurent et de Gerhardt, et m'assurer que l'essence d'estragon ne renferme pas du tout d'anéthol (1).

De plus, le point d'ébullition de l'essence d'anis étant plus élevé que celui donné par Cahours, le point d'ébullition doit être supérieur à 206°, chiffre donné par Laurent.

J'ai soumis à la distillation plusieurs échantillons d'essence d'estragon ; les essences vieilles, restées longtemps à l'air et à la lumière, sont profondément altérées, et l'on doit opérer sur de l'essence récente.

Celle-ci, soumise à la distillation, donne, comme l'a indiqué Laurent, une petite quantité de produit passant avant 200°, la presque totalité passant entre 200 et 220°, en laissant un résidu peu considérable de produits de consistance de térébenthine et dont il se forme de petites quantités à chaque distillation. Sur 100 grammes d'essence récoltée en 1893, j'ai obtenu par une première rectification, 16 0/0 avant 200° et 4 0/0 après 220°. Entre 205-215°, il distillait 70 0/0 de la masse totale ; après deux distillations, on recueille 60 0/0 entre 210-215°. Après quatre rectifications, le corps ne changeait plus de point d'ébullition et distillait entre 210°,5 et 212° sous une pression de 747^m,5. Ni l'essence brute, ni l'estragol pur, ni

(1) D'après les livres classiques (*Dictionnaire de chimie* de Wurtz, *Manuel de chimie organique* de Beilstein, etc.), l'essence d'estragon serait presque entièrement formée d'anéthol cristallisable ; c'est une erreur, le fait n'a été constaté par aucun chimiste. Gerhardt, après avoir établi qu'elle fournit les mêmes produits d'oxydation que l'essence d'anis, dit au contraire que l'essence d'estragon est fluide, non solidifiable par le froid et qu'elle lui paraît constituer une modification physique de l'essence d'anis.

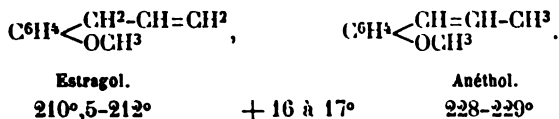
aucune des portions recueillies aux températures voisines ne se solidifient par un froid prolongé de -43° , même après addition d'une parcelle d'anéthol cristallisé. Si, au contraire, on ajoute de l'anéthol cristallisé à de l'essence d'estragon, on peut très facilement le séparer par la distillation suivie d'un refroidissement dans un mélange de glace et de sel. La différence des points d'ébullition, l'action du froid suffisent à prouver que l'essence d'estragon ne renferme pas d'anéthol.

Le principe oxygéné de l'essence d'estragon, l'*estragol* $C^{10}H^{10}O^2$, distille donc entre $210,5-212^{\circ}$ non corrigé, à $215-216^{\circ}$ corrigé, c'est-à-dire 16 à 17° au-dessous de l'anéthol, pour lequel j'ai trouvé $228-229^{\circ}$ sans correction, et pour lequel les auteurs donnent 232° (corr.). Sa densité est de $0,946$ à 7° . Indice de réfraction : $n = 1,523$.

La transformation de l'estragol en anéthol se fait facilement en le maintenant au bain-marie, pendant vingt-quatre heures, avec 3 ou 4 fois son volume de potasse alcoolique concentrée. On ajoute de l'eau, on agite avec de l'éther, on sèche et on distille la solution étherée : on distille l'huile restante qui se solidifie dans la glace. L'opération a été faite deux fois sur des portions obtenues par une seconde rectification, entre $210-212^{\circ}$ et $212-214^{\circ}$. Un échantillon de 19 grammes de ces produits, après extraction par l'éther, a donné 14 grammes d'un liquide qui s'est rempli de cristaux par le refroidissement. Ces cristaux purifiés par trois compressions énergiques dans des doubles de papier, ont donné 8 grammes d'anéthol parfaitement pur; ce rendement élevé exclut toute idée de la préexistence de l'anéthol dans l'estragol.

L'identité de cet anéthol avec l'anéthol de l'essence d'anis, auquel je l'ai comparé, est démontrée par le point de fusion et le point d'ébullition pris avec le même thermomètre et dans les mêmes conditions. L'un et l'autre fondent à $21^{\circ},5$ et distillent à $228-229^{\circ}$; le bromure d'anéthol provenant de l'estragol fond à 65° , chiffre donné par M. Ladenburg pour le bromure d'anéthol de l'essence d'anis.

Il me semble donc démontré que l'estragol et l'anéthol diffèrent par l'isomérisie de leur groupe C^3H^5 et doivent être représentés par les formules suivantes :



Je venais de rédiger ce mémoire quand j'ai eu connaissance

d'un travail de M. Eykmann, qui a retiré de l'essence de bétel un phénol (le chavicol) dont l'éther méthylique, bouillant à 226°, doit être représenté, d'après ses produits d'oxydation, comme un isomère de l'anéthol.

M. Eykmann a transformé cet éther en anéthol par l'action de la potasse alcoolique, et, en raison de cette réaction, considère le chavicolate de méthyle comme l'isomère allylique de l'anéthol et lui donne la formule que j'attribue à l'estragol. Comme le point d'ébullition du chavicolate de méthyle (226°) est peu différent de celui de l'anéthol (228-229°), y aurait-il là une isomérisie stéréochimique? le vrai isomère allylique de l'anéthol, composé propénylique, me paraît être l'estragol, présentant avec l'anéthol la même différence de points d'ébullition que l'eugénol et le safrol avec leurs isomères.

Cette différence de points d'ébullition entre les composés allyliques et les composés propényliques s'observe également entre le méthyleugénol, qui bout à 247°, et l'isométhyleugénol, qui bout à 263°.

Avec d'autres corps, elle est moindre, mais ne descend pas au-dessous de 10°.

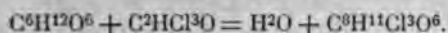
| | |
|----------------------|--------------------------|
| Apiol. | Isapiol. |
| 294° | 304° |
| Allyl-benzène. | Propényl-benzène. |
| 155° | 165-165°,5 |
| Acide isocrotonique. | Acide crotonique. |
| 171°,9 | 185° |
| Acide angélique. | Acide méthyl-crotonique. |
| 185° | 198° |

De plus il est à remarquer que la transformation du groupe $-\text{CH}^2=\text{CH}-\text{CH}^2$ en $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}^3$ élève également le point de fusion, comme le montre le tableau suivant :

| | Points de fusion. |
|----------------------------|-------------------|
| Eugénol..... | liquide |
| Isoeugénol..... | 34° |
| Estragol..... | liquide |
| Anéthol..... | 21°,5 |
| Apiol..... | liquide |
| Isapiol..... | 55-56° |
| Acide isocrotonique..... | liquide |
| Acide crotonique..... | 72° |
| Acide angélique..... | 45°,5 |
| Acide méthylangélique..... | 65°,5 |

N° 11. — Sur le chloralose; par MM. M. HANRIOT
et Ch. RICHET.

Le chloral anhydre s'unit avec le glucose en donnant des composés bien cristallisés formés d'après l'équation



Ces corps ont déjà été obtenus en 1889 par Heffter (1) qui a décrit quelques-unes de leurs propriétés. L'étude que nous en avons faite nous a permis de fixer leur constitution.

Préparation. — On chauffe au bain-marie un mélange de 1 kilogramme de glucose anhydre avec 1 kilogramme de chloral également anhydre. Une réaction très vive se déclare en même temps que la masse brunit.

Le produit de la réaction est une masse vitreuse, aisément soluble dans l'eau et dans l'éther. On la fait bouillir avec de l'eau de façon à chasser l'excès de chloral, puis on concentre la solution qui laisse déposer une masse cristalline. On l'essore, on la lave à plusieurs reprises avec de l'éther chaud, puis on la fait cristalliser dans l'alcool bouillant. On obtient ainsi de belles lames nacrées pour lesquelles nous proposons le nom de *parachloralose*.

La solution aqueuse d'où se sont déposés les cristaux de *parachloralose* est épuisée avec l'éther de lavage du dépôt précédent. Par distillation de l'éther on obtient un résidu cristallisé en belles aiguilles qui constituent le *chloralose*.

Ces deux produits ont la même composition centésimale qui correspond à la formule $C^8H^{11}Cl^3O^6$.

| | Chloralose. | Parachloralose. | Calculé pour
$C^8H^{11}Cl^3O^6$. |
|---------|-------------|-----------------|--------------------------------------|
| C..... | 31.12 | 31.40 | 31.05 |
| H..... | 3.65 | 3.67 | 3.55 |
| Cl..... | 34.37 | 34.29 | 34.41 |

Chloralose. — Le chloralose, purifié par plusieurs cristallisations dans l'éther ou l'alcool, se présente en grandes aiguilles anhydres, fusibles à 187°, assez solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, surtout à chaud, peu solubles dans le chloroforme, presque insolubles dans le pétrole. Il ne réduit ni la liqueur de Fehling, ni le nitrate d'argent, même à la température de l'ébullition. Les acides étendus ne le dédoublent pas après une longue ébullition. Les alcalis l'altèrent rapidement à chaud; aussi, lorsque l'on continue l'ébullition d'une

(1) HEFFTER, *D. ch. G.*, t. 22, p. 1050; 1889.

solution de chloralose avec la liqueur de Fehling pendant un certain temps, celle-ci finit-elle par se réduire en même temps qu'il se déclare une vive réaction due à l'action de KOH sur le chloralose.

Les déterminations de solubilité nous ont donné :

| | | |
|--|--------|---------------|
| 100 ^{cc} d'alcool à 95° dissolvent à 21°..... | 6,559 | de chloralose |
| 100 ^{cc} de chloroforme — à 21°..... | 0,0673 | — |
| 100 ^{cc} d'eau — à 15°..... | 0,864 | — |

Les acides concentrés ou les chlorures d'acides convertissent le chloralose en éthers.

Le chloralose se dissout dans la potasse concentrée et en est précipité par addition d'une grande quantité d'eau ou d'un acide. Il ne se combine ni avec la phénylhydrazine, ni avec l'hydroxylamine. Enfin, l'hydrogène naissant dégagé par l'amalgame de sodium, s'est montré sans action sur ce composé en solution alcoolique, aussi bien en solution neutre qu'en solution acide.

Acétylchloralose $C^8H^7Cl^3O^2(C^2H^3O^2)^4$. — On dissout 10 grammes de chloralose dans le chlorure d'acétyle, on chauffe à 100° et on ajoute une trace de chlorure de zinc. Une vive réaction se déclare; on maintient le liquide à l'ébullition pendant une heure, puis on distille l'excès de chlorure d'acétyle. On agite le résidu à plusieurs reprises avec de l'eau et on le fait cristalliser dans l'éther; il se dépose des cristaux fusibles à 145°, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'éther et l'acétone, peu solubles dans le pétrole. Leur analyse a donné

| | Trouvé. | Calculé pour
$C^8H^7Cl^3O^2(C^2H^3O^2)^4$. |
|---------|---------|--|
| C..... | 39.80 | 40.20 |
| H..... | 4.13 | 4.02 |
| Cl..... | 22.52 | 22.33 |

C'est donc un dérivé tétracétylé.

Benzoylchloralose $C^8H^7Cl^3O^2(C^7H^5O^2)^4$. — Ce composé, caractéristique du chloralose, se précipite quand on chauffe une solution potassique de chloralose avec du chlorure de benzoyle. Il se sépare une masse insoluble que l'on fait cristalliser dans le chloroforme bouillant, d'où elle se dépose en prismes groupés en étoiles, fusibles à 138°, très solubles dans l'alcool et l'éther, moins solubles dans le chloroforme froid, presque insolubles dans le pétrole. Cette réaction, qui peut être effectuée avec une solution étendue de chloralose, permet de le caractériser aisément.

| | Trouvé. | Calculé. |
|---------|---------|----------|
| C..... | 59.12 | 59.60 |
| H..... | 4.02 | 3.72 |
| Cl..... | 35.80 | 35.93 |

Acide chloralose disulfurique $C^7H^6Cl^3O^4(SO^4H^2)^2$. — On dissout 15 grammes de chloralose dans 35 grammes d'acide sulfurique concentré, on ajoute 80 grammes d'acide sulfurique fumant. Au bout de vingt-quatre heures de contact, on verse la masse dans 5 litres d'eau, on sature par le carbonate de baryum, on filtre, on concentre dans le vide et on fait cristalliser le résidu dans l'alcool bouillant. Il se dépose par refroidissement un sel de baryum que l'on sèche à froid dans le vide sec.

Malgré le grand excès d'acide employé, il ne forme qu'un éther disulfurique. L'analyse du sel de baryum a donné en effet :

| | Trouvé. | Calculé pour
$C^7H^6Cl^3O^4(SO^4)^2Ba$. |
|---------|---------|---|
| S..... | 11.54 | 11.18 |
| Ba..... | 25.09 | 23.95 |

C'est un composé fort instable; sa solution laisse déposer à froid du sulfate de baryte. A 100° il se carbonise immédiatement. Il est soluble dans l'eau et l'alcool bouillant. Le sel de soude est cristallisé en fines aiguilles. L'acide libre n'a pu être isolé; il se décompose rapidement avec mise en liberté d'acide sulfurique qui charbonne la masse.

Acide chloralique $C^7H^6Cl^3O^6$. — On dissout au bain-marie 30 grammes de chloralose dans 1 litre d'eau, on ajoute 50 grammes d'acide azotique, puis, par petites portions, une solution de 20 grammes de permanganate de potassium; il se dégage abondamment de l'acide carbonique. La liqueur est alors concentrée dans le vide, puis épuisée à plusieurs reprises par l'éther. Le résidu de l'évaporation de l'éther est converti en sel de sodium; celui-ci est lavé à l'éther qui dissout une matière visqueuse; enfin, on décompose le sel de sodium par l'acide sulfurique étendu et l'on agite avec de l'éther qui s'empare de l'acide chloralique et l'abandonne par évaporation. Il forme de fines aiguilles fusibles à 212°, assez solubles dans l'eau et l'éther, très solubles dans l'alcool. Il a donné à l'analyse les chiffres suivants :

| | Trouvé. | Calculé pour
$C^7H^6Cl^3O^6$. |
|---------|---------|-----------------------------------|
| C..... | 28.51 | 28.47 |
| H..... | 2.47 | 3.05 |
| Cl..... | 35.80 | 35.93 |

Son sel de sodium et celui de potassium sont solubles dans l'eau; ils précipitent la plupart des solutions métalliques.

Le chloralose est un hypnotique puissant; ses éthers, ainsi que

l'acide chloralique, se sont montrés inactifs au point de vue physiologique.

Parachloralose. — Nous avons décrit plus haut la préparation du parachloralose que l'on obtient comme résidu abondant dans la préparation du chloralose. On le purifie en l'épuisant plusieurs fois par l'eau et le faisant cristalliser dans l'alcool bouillant. Il se dépose en prismes brillants fusibles à 227°, sublimables, mais ne pouvant être distillés dans le vide.

Il est presque insoluble dans l'eau, le chloroforme et l'éther, très peu soluble dans l'alcool froid, assez soluble dans l'alcool bouillant et dans la potasse.

Les déterminations de la solubilité ont donné :

100° d'alcool à 95° dissolvent à 20°..... 0,6688

Il ne réduit ni la liqueur de Fehling, ni le nitrate d'argent et n'est pas altéré par ébullition prolongée avec les acides ni avec la potasse aqueuse étendue. La potasse alcoolique l'altère rapidement.

Le parachloralose ne se combine ni avec la phénylhydrazine, ni avec l'hydroxylamine. L'amalgame de sodium est sans action sur lui, soit en liqueur acide, soit en liqueur alcaline; enfin l'acide iodhydrique le détruit à 275° avec un résidu charbonneux important et formation d'une petite quantité d'un iodure volatil que nous n'avons pu caractériser.

Comme le chloralose, le parachloralose donne des éthers avec les acides concentrés et les chlorures d'acide.

Acétylparachloralose $C^8H^7Cl^3O^2(C^2H^3O^2)^4$. — On chauffe au bain-marie une dissolution* de 6 grammes de parachloralose dans 50 grammes de chlorure d'acétyle et on ajoute 1 gramme de $ZnCl^2$. Au bout d'une heure, on chasse l'excès de chlorure d'acétyle, on précipite par l'eau et on dissout le résidu dans l'éther qui abandonne par évaporation de longues aiguilles fusibles à 106°, bouillant sans décomposition vers 250° sous une pression de 25 millimètres. A la pression atmosphérique il distille également, mais la masse se colore en jaune.

Il a donné à l'analyse les chiffres suivants :

| | Trouvé. | Calculé. |
|---------|---------|----------|
| C..... | 39.10 | 40.20 |
| H..... | 4.02 | 4.02 |
| Cl..... | 22.89 | 22.33 |

Ce composé se dissocie aisément en présence d'eau avec mise en

liberté d'acide acétique ; c'est vraisemblablement à une telle action qu'est due la teneur trop faible en carbone et trop forte en chlore qu'ont donnée les analyses.

Benzoylparachloralose. — Le parachloralose se combine avec le chlorure de benzoyle, soit en présence de chlorure de zinc, soit en solution potassique. Dans les deux cas, le composé formé à l'aspect d'une masse gélatineuse, mettant aisément en liberté de l'acide benzoïque ; elle est très soluble dans l'acétone et le chloroforme, moins soluble dans l'alcool.

Acide parachloralose disulfurique $C^8H^7Cl^3O^2(SO^4H)^2$. — Le sel de baryum de cet acide se prépare comme le dérivé correspondant du chloralose (voir plus haut). Il forme des aiguilles microscopiques assez solubles dans l'eau, moins solubles dans l'alcool bouillant. Il a donné à l'analyse :

| | Trouvé. | Calculé pour
$C^8H^7Cl^3O^2(SO^4)^2Ba$. |
|---------|---------|---|
| S..... | 11.15 | 11.48 |
| Ba..... | 24.24 | 23.95 |

Il paraît moins altérable que le sel correspondant dérivé du chloralose.

Acide parachloralique. — On oxyde le parachloralose dans des conditions identiques à celles que nous avons décrites plus haut pour le chloralose, puis on concentre la liqueur dans le vide. Il se dépose une masse cristalline que l'on essore, puis on concentre à nouveau le liquide dans le vide et on l'épuise avec de l'éther. On dissout dans ce même éther les cristaux précédemment séparés et on fait cristalliser. L'acide brut ainsi obtenu est souillé d'une matière visqueuse ; pour l'en débarrasser, on le convertit en sel de sodium, on le lave à plusieurs reprises, d'abord avec l'éther, puis avec l'eau ; on le décompose par l'acide sulfurique. On fait cristalliser dans l'éther l'acide mis en liberté.

Il se dépose ainsi en gros cristaux s'effleurissant à 100°, qui ont donné à l'analyse les chiffres suivants après dessiccation à 100° :

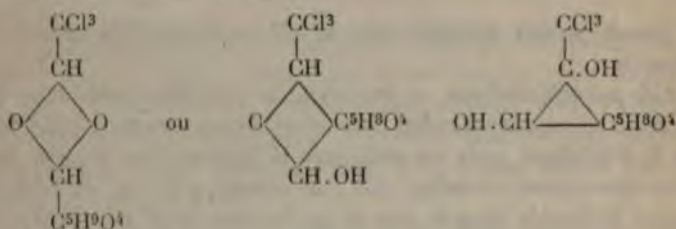
| | Trouvé. | Calculé pour
$C^8H^6Cl^3O^2$. |
|---------|---------|-----------------------------------|
| C..... | 28.70 | 28.47 |
| H..... | 2.45 | 3.05 |
| Cl..... | 35.83 | 35.93 |

La perte d'eau à 100° des cristaux séchés sur du papier a été de 10,40 0/0, ce qui correspond à $2H^2O$. L'acide parachloralique cristallise en tables fusibles à 202°, assez solubles dans l'éther et dans l'eau chaude qui l'abandonne par refroidissement, extrême-

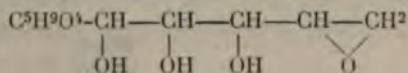
ment solubles dans l'alcool et en aiguilles, dans l'acétone. Son sel de sodium est fort peu soluble dans l'eau et dans l'alcool; il cristallise en lamelles nacrées.

Le parachloralose et ses dérivés ne jouissent pas des propriétés hypnotiques du chloralose.

Constitution. — Le chloralose et ses dérivés renfermant tous trois atomes de chlore, il est évident que le groupe CCl_3 du chloral se rencontre dans tous les dérivés du chloralose et que l'union du chloral avec le glucose a lieu par son groupe aldéhydique CHO . D'autre part, la disparition dans les chloraloses des propriétés réductrices, l'absence de combinaison avec la phénylhydrazine et l'hydroxylamine, la résistance à l'hydrogénation, nous montrent la suppression de la fonction aldéhydique du glucose. L'union des molécules chloral et glucose se fait donc certainement par leurs deux groupes CHO , et le chloralose ne peut répondre qu'à l'une des formules suivantes, suivant que l'on admet que l'union se fait ou non par les atomes d'oxygène :



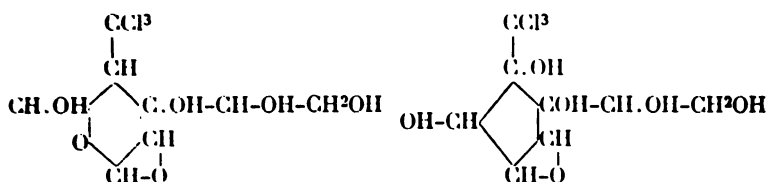
La stabilité et la volatilité de ces composés ne permettent pas de les envisager comme des dérivés simples du glucose; nous n'avons pu dans les nombreuses tentatives que nous avons faites, les dédoubler en leurs composants; nous avons donc lieu de supposer que les deux molécules se sont unies par les atomes de carbone, et nous rejetterons la première formule. Du reste, si l'on développe le groupe



(dans cette formule et dans celles qui vont suivre, nous avons fixé d'une façon arbitraire la position de l'oxygène anhydrique, nous revenons plus loin sur cette question, on voit qu'il ne peut contenir que trois oxhydriles, tandis que le chloralose donne des éthers tétrasubstitués.

En comparant les formules de l'acide chloralique et du chlora-

lose, on voit que l'acide prend naissance par remplacement d'un groupe $\text{CH.OH-CH}^2\text{OH}$ par un carboxyle CO^2H . Il faut donc admettre qu'il y a dans le chloralose et dans le parachloralose une chaîne latérale de deux atomes de carbone et les deux formules possibles deviennent :

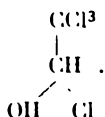


Le groupement $\text{C}^3\text{H}^6\text{O}^4$, bivalent, ne peut dériver du glucose que par anhydrisation entre deux oxhydriles alcooliques. Comme rien actuellement ne peut nous indiquer entre quels oxhydriles se fait cette déshydratation, nous supposons dans ce qui va suivre que le départ d'eau a lieu entre les atomes de carbone voisins du groupe aldéhydrique, le raisonnement restant le même si l'on suppose que la déshydratation se passe entre deux autres atomes.

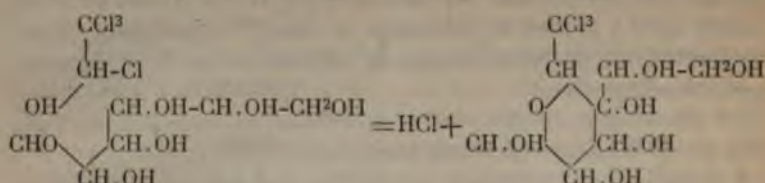
On voit que la première formule conduit à l'existence d'un éther tétracétylé, ce qui est conforme à l'expérience, tandis que la deuxième suppose l'existence de dérivés pentasubstitués que nous n'avons pu réaliser; aussi admettons-nous la première formule.

Cette formule rend donc compte des réactions observées pour le chloralose et le parachloralose. Ces deux isomères ne différaient donc que par la place occupée par l'oxygène anhydridique. De nouvelles expériences nous permettront, j'espère, d'indiquer les places occupées par l'oxygène dans ces deux isomères; nous pouvons toutefois affirmer que les deux oxhydriles de la chaîne latérale ne sont pas modifiés; en effet, le chloralose et le parachloralose fournissent tous deux par oxydation des acides chloraliques contenant ce même atome d'oxygène anhydridique; cependant la chaîne latérale a été détruite dans l'oxydation.

Le mécanisme par lequel prennent naissance ces composés est vraisemblablement le suivant. Le chloral anhydre contient toujours un peu d'acide chlorhydrique qui s'y combine en formant un composé analogue au chlorhydrate d'aldéhyde décrit par l'un de nous



Ce composé réagit sur le glucose d'après l'équation :



enfin par l'action de la chaleur ce corps perd de l'eau en donnant le chloralose ou le parachloralose.

Cette interprétation du rôle joué par l'acide chlorhydrique est encore rendue plus probable par ce fait que M. Meunier a pu obtenir à froid du chloralose et son isomère en faisant réagir le chloral sur le glucose en présence d'un grand excès d'acide chlorhydrique.

On voit d'après cette formule que le xylose et l'arabinose, qui sont des sucres aldéhydiques, doivent donner naissance à des chloraloses renfermant un atome de carbone de moins.

Nous espérons pouvoir communiquer prochainement à la Société le résultat de l'action du chloral sur ces deux sucres.

CHIMIE INDUSTRIELLE.

N° 12. — De la nature des forces qui interviennent dans la teinture; par M. A. ROSENSTIEHL.

Les partisans de la théorie mécanique de la teinture font à la théorie chimique une objection d'une valeur discutable. Cette objection consiste à dire « que la combinaison chimique entre la fibre textile et la matière colorante n'est pas obtenue au moyen de proportions définies des corps composants ».

Dans ce qui suit je vais montrer le côté faible de cette objection; puis en analysant les phénomènes qui concourent à la teinture, je signalerai les forces qui entrent en action. Il ressortira de cet examen, d'une manière indubitable, je crois, qu'en se prononçant exclusivement pour l'une ou l'autre des deux théories, on n'envisage qu'un seul côté de la question.

Quand une pièce d'argent est exposée à des émanations sulf-

hydriques, elle noircit. Elle est *teinte* en noir, et cette teinture ne manque pas de solidité. Dans ce cas, ce sont des combinaisons sulfurées qui constituent la matière colorante. L'argent représente la fibre textile.

Or, il n'est pas douteux que l'enduit noir ne soit du sulfure d'argent, c'est-à-dire un corps dans lequel le soufre et l'argent sont combinés dans des rapports atomiques.

Il n'est pas moins certain, que si l'on essayait de détacher ce sulfure mécaniquement, pour le soumettre à l'analyse chimique, celle-ci ne donnerait aucun résultat qui fût d'accord avec la loi des proportions définies. Le sulfure serait mélangé avec de l'argent métallique.

Serait-on autorisé à dire que l'on se trouve en présence d'une combinaison non définie et qu'il n'y ait pas eu d'action chimique ? Evidemment non.

La seule conclusion logique que l'on puisse tirer de cet exemple c'est que la combinaison n'a eu lieu que sur une faible épaisseur de la pièce d'argent.

Il en est de même dans le cas où la matière colorante agit chimiquement sur la fibre textile. Une mince pellicule de cette dernière est entrée en combinaison. Que cette couche colorée soit placée à l'extérieur, à l'intérieur, ou dans les replis de la fibre, le fait reste le même. La combinaison n'a eu lieu qu'avec une partie seulement de la fibre et non avec la masse entière.

Et il semble que dans la plupart des cas il est utile qu'il en soit ainsi. Car la combinaison de la fibre avec le colorant pourrait donner naissance à un corps qui n'eût pas les propriétés de flexibilité et de ténacité qui font la valeur de celle-là. La pièce d'argent qui nous a servi d'exemple perdrait sa malléabilité si elle était totalement sulfurée; elle deviendrait cassante. Il est possible qu'il en fût de même de la fibre textile si elle était totalement combinée dans toute sa masse avec la matière colorante. — L'exemple du sulfure d'argent met en relief deux circonstances essentielles, que nous retrouverons dans la teinture :

1° Il y a combinaison en rapports atomiques entre les deux corps en présence.

2° Le nouveau corps coloré ne forme qu'une fraction de la masse textile totale.

Il nous reste encore une troisième circonstance à envisager, et ce n'est pas la moins importante.

C'est l'*adhérence* qui existe entre la mince couche de sulfure, et le métal qui lui sert de support. Cette condition d'adhérence est

même la condition essentielle ; c'est elle qui donne à la teinture la résistance au frottement.

La première phase, l'exemple de la formation du sulfure d'argent, fournit un argument à la théorie chimique.

La troisième phase en fournit un aux partisans de la théorie mécanique.

La deuxième circonstance, savoir la sulfuration superficielle et incomplète, forme le lien entre les deux théories, et les réunit en un seul faisceau rationnel et homogène.

Sans faire aucune hypothèse, uniquement en discutant un exemple accessible à l'analyse, à cause de la simplicité du cas, nous voyons que le phénomène de la teinture résulte du concours des affinités chimiques et des attractions mécaniques, qui interviennent toutes deux : *leurs effets s'ajoutent*.

Ils ne s'ajoutent cependant que dans le cas où il y a eu réellement combinaison chimique. Car nous pouvons très bien concevoir des teintures où l'action chimique est nulle ou tout au moins douteuse.

Le bistre au manganèse paraît être un exemple d'une teinture purement mécanique.

Dans ce cas l'adhérence seule semble jouer un rôle. L'oxyde manganoux a été précipité sur la fibre par voie de double décomposition, puis transformé en peroxyde par oxydation ultérieure. Rien ici ne permet de constater une combinaison chimique entre le bioxyde de manganèse et la fibre textile, tandis que nous constatons l'adhérence. Cette dernière ressort finalement comme la condition invariable, *sine qua non*, de la teinture.

Dans les cas où la matière colorante ne s'unit pas directement à la fibre, mais exige le concours d'un mordant, les diverses phases d'ordre chimique et d'ordre mécanique se succèdent de même. La fibre, mise au contact avec la dissolution aqueuse d'un mordant, se couvre d'une couche bien adhérente, mais incolore en ce cas, d'une portion de la molécule du mordant, qui doit ultérieurement intervenir.

Il y a ou non combinaison avec la fibre, mais il y a adhérence. La coloration est produite dans la suite par l'intervention de la matière colorante, qui entre en combinaison chimique avec une portion du mordant, déposé sur la fibre, ou combiné avec elle.

Que nous envisagions donc une matière colorante teignant avec le concours d'un mordant, ou sans intermédiaire, toujours nous constatons que la première condition pour qu'il y ait teinture, c'est

l'adhérence à la fibre, d'une couche d'épaisseur uniforme d'une substance colorée.

La fibre peut entrer dans la composition de cette couche colorée.

On ne saurait douter de la réalité de l'intervention des forces chimiques dans ce dernier cas.

Le fait que la matière colorante, dissoute dans un bain, disparaît peu à peu de ce dernier, pour se localiser à l'état insoluble sur la fibre, est évidemment un fait chimique.

Ce qui caractérise la combinaison chimique, c'est que le nouveau corps, résultant de l'action réciproque des deux autres, se distingue de ses derniers, par une ou plusieurs de ses propriétés. Et nous touchons ici encore à une objection faite à la théorie chimique de la teinture, c'est que la matière colorante, une fois fixée sur la fibre, a conservé toutes ses propriétés chimiques, à tel point, que l'on peut, à l'aide des réactifs, agir sur la matière colorante fixée sur tissu, comme si elle était à l'état de liberté.

Cela est vrai; mais il y a une propriété capitale que la matière colorante a perdue par la teinture : elle est devenue insoluble dans l'eau. Et la teinture est d'autant plus parfaite et plus durable, que cette insolubilité est elle-même plus complète.

Dans les cas où la matière colorante est par elle-même insoluble, on peut être dans le doute sur le point de savoir s'il y a eu action chimique entre la fibre et la substance colorante insoluble. Il peut y avoir adhérence parfaite sans qu'il y ait combinaison; cela a été démontré plus haut. L'art du teinturier, dans ce cas, consiste précisément à rechercher expérimentalement les conditions qui font naître l'adhérence.

Or, celle-ci a toujours lieu quand deux corps sont en contact immédiat.

On sait que deux balles de plomb, se soudent entre elles, si on presse l'une contre l'autre leurs surfaces fraîches; il en est de même de deux glaces bien planes et nettes que l'on superpose; enfin, un pivot, en rotation sur son coussinet, se soude à ce dernier quand on a négligé un instant de graisser. Le contact parfait de deux corps permet à la cohésion d'exercer sa puissance.

De même le corps insoluble, coloré ou non, mis en présence de la fibre s'y soude, quand les conditions sont telles que le contact puisse réellement avoir lieu. Il est clair que quand la matière colorante se combine chimiquement à la fibre, cette partie du travail est déjà faite, puisque la partie colorée de la fibre adhère naturellement à la partie non combinée. Tandis que dans le cas des corps

insolubles, il faut des procédés spéciaux pour obtenir le contact intime, condition essentielle de l'adhérence.

Concluons donc : Que les forces qui concourent aux opérations de la teinture sont de deux sortes ;

1° L'adhérence ou cohésion, qui est toujours en jeu ; c'est une manifestation de l'attraction de la matière pour la matière ;

2° Les forces chimiques qui interviennent souvent, mais qui ne sont pas indispensables d'une manière évidente ; elles se placent en seconde ligne.

La théorie mécanique, et la théorie chimique telles qu'elles sont exposées par leurs partisans s'excluent l'une l'autre et à tort.

Elles n'envisagent qu'un côté de la question. L'exposé qui précède assigne leur rôle à chacune des forces qui interviennent, et la teinture peut se définir ainsi :

C'est l'opération qui consiste à couvrir la fibre textile d'une couche parfaitement adhérente d'une substance colorée, qui souvent est une combinaison d'une portion de la substance de la fibre avec une matière colorante.

N° 13. — Note sur quelques-unes des modifications les plus récentes appliquées à la fabrication du gaz ; par M. P. MALLET.

Il n'a pas été apporté à la fabrication du gaz d'éclairage, depuis sa création, d'améliorations fondamentales. Il s'obtient, comme dès l'origine, par la décomposition de la houille en vases clos, sous l'influence d'une température assez élevée. Comme dès l'origine, les produits gazeux de cette décomposition sont débarrassés par le refroidissement d'abord, par le lavage ensuite, des goudrons, d'une partie de l'eau et des sels ammoniacaux qu'ils contiennent, et enfin dépouillés de leur acide sulfhydrique et éventuellement d'acide carbonique et de sulfure de carbone par une opération chimique.

Il a cependant été réalisé depuis l'époque, déjà lointaine, de l'invention du gaz d'éclairage, un certain nombre de modifications, qui, si elles n'ont pas eu sur son prix de revient, une influence très appréciable, n'en sont pas moins très intéressantes au point de vue technique.

Tout le monde sait que depuis longtemps, la fonte a été remplacée par la terre réfractaire pour la confection des cornues ; que dans toutes les usines d'une importance même modeste, on a diminué la pression du gaz dans les cornues et par conséquent les fuites en y produisant une aspiration ; que depuis quarante ans on

a commencé à substituer le peroxyde de fer hydraté à la chaux pour l'épuration chimique et que la chaux est presque universellement abandonnée. Tout le monde sait également que la distillation de la houille, comme toutes les opérations nécessitant une température élevée, a employé avec avantage les foyers à gazogène et à récupération. Ces modifications aux procédés primitifs sont trop anciennes et trop connues pour être décrites dans une revue, elles ne sauraient trouver leur place que dans une étude historique. Nous ne nous occuperons que des plus récentes et notamment de celles qui ont un caractère pratique :

DISTILLATION

Chargement et déchargement mécanique.— Le chargement et le déchargement manuels des cornues horizontales ne constituent pas la plus dure des manutentions industrielles; néanmoins ces opérations sont pénibles, car elles doivent être exécutées devant une façade très chaude, et avec une grande rapidité, le chargement surtout. Ils nécessitent de la part des ouvriers qui en sont chargés, de la force, de la dextérité, de l'habitude. Aussi s'est-on ingénié depuis longtemps à les supprimer et a-t-il été tenté à cet effet de très nombreux essais dans des voies différentes.

L'idée la plus naturelle, idée qui est venue successivement à bien des gaziers, et qui sera peut-être encore reprise, consiste à distiller la houille dans des cornues verticales. L'industrie métallurgique l'a mise depuis longtemps en pratique dans les fours Appolt, qui ont donné d'excellents résultats, et n'ont d'autre défaut que d'être d'une construction coûteuse. La charge, avec une telle disposition, est introduite très rapidement, d'un seul coup, sans mécanisme; le défournement s'opère dans des conditions analogues.

Mais la distillation de la houille en vue de la fabrication du gaz d'éclairage, doit satisfaire à des exigences que ne comporte pas sa carbonisation en vue de la production du coke métallurgique. Dans le premier cas, on doit se préoccuper avant tout de la qualité du gaz; dans le second, elle importe peu et on n'a à s'inquiéter que de la qualité du coke. Or le pouvoir éclairant du gaz est profondément altéré par son passage à travers une couche de coke de plusieurs mètres d'épaisseur. On a donc été amené tout d'abord, dans les essais de cornues verticales, à le soustraire à cette action funeste. M. de Craponne, ingénieur en chef à la Compagnie du gaz de Lyon, avait à peu près résolu la difficulté en munissant la cornue d'un

tuyau en terre réfractaire, placé dans son axe, et muni de nombreux orifices. Le gaz dégagé par la houille, au lieu de traverser la masse incandescente, passait dans le tuyau central qui lui offrait moins de résistance. Les expériences n'ont pas établi suffisamment : 1° si les petits orifices latéraux ne se bouchaient pas au bout d'un certain temps ; 2° si le passage du gaz dans le tuyau de 3 mètres de long et porté à une haute température n'avait pas d'influence sensible sur le pouvoir éclairant. On s'était heurté à d'autres difficultés relatives au délutage, on n'était pas arrivé à faire descendre la charge facilement et à combattre les effets du boursoufflement du coke, et l'on s'est arrêté.

On ne peut pas dire que la distillation de la houille dans des cornues verticales soit impossible, mais jusqu'à présent on ne l'a pas réalisée pratiquement.

Les échecs successifs qu'ont éprouvés les inventeurs avec les cornues verticales, les ont engagés à demander la solution qui leur échappait, aux engins mécaniques.

Tout d'abord, on a organisé pour le chargement, des systèmes de cuillers susceptibles d'être présentées successivement devant toutes les cornues et d'y être déversées. Dans les premières machines le mouvement de rotation produisant la vidange des cuillers, était donné à la main, plus tard il a été imprimé mécaniquement.

Ultérieurement, un constructeur américain a eu la très ingénieuse idée de pratiquer le chargement en projetant le charbon au moyen d'un jet de vapeur, dans les conditions suivantes : le charbon est contenu dans une trémie coudée, à la base de laquelle débouche un tuyau de vapeur ; on approche l'ensemble de l'appareil de la bouche de la cornue, puis en manœuvrant l'admission de vapeur avec dextérité, on opère la charge avec une grande rapidité et avec une régularité qui surprennent dès l'abord, mais qui en pratique sont tout à fait insuffisantes pour amener une bonne distillation.

Les machines à décharger consistent essentiellement en des crochets auxquels on peut imprimer un mouvement alternatif de translation, et un mouvement de rotation autour de leur axe. Ils sont portés sur un chariot mobile auquel on donne une position convenable devant le four. On fait pénétrer ces crochets dans chaque cornue, on les tourne et on les retire ; ils amènent le coke au dehors si tout est en bon état. Il ne semble pas qu'il y ait lieu de donner une description détaillée de ces engins, aussi bien parce qu'ils sont de la machinerie pure, que parce qu'ils ne sont pas entrés dans le domaine réellement pratique. Ils présentent en effet, en

dehors de leur prix assez élevé, un certain nombre de défauts. Pour les machines à charger : si le chargeur commet la moindre maladresse, le chargement a lieu ou à l'avant ou à l'arrière. Dans ce dernier cas, il est tellement bourré quelquefois que l'on ne peut sortir le coke qu'avec les plus grands efforts; dans les deux cas la distillation se fait mal. Les machines à décharger sont moins capricieuses, mais elles nécessitent un entretien considérable et se brisent fréquemment à cause de la brutalité de leur action et de la poussière dont elles sont toujours entourées.

Du reste il est intervenu une solution du problème beaucoup plus élégante, plus simple, plus sûre et plus économique sous la forme des « cornues inclinées ».

Depuis longtemps on avait eu l'idée d'employer des cornues inclinées pour la distillation de la houille, mais on les avait fait fonctionner comme des cornues verticales, c'est-à-dire en les emplissant complètement, ce qui constituait une fort mauvaise solution. M. André Core, directeur de la Compagnie du gaz de Reims, a pensé qu'en prenant une cornue ouverte aux deux bords, et en lui donnant une position intermédiaire entre l'horizontale et la verticale, il pourrait trouver une inclinaison telle, que la houille jetée à la partie supérieure de cette cornue, se répartit en une couche d'épaisseur uniforme sur la sole, au lieu de se tasser dans le bas. L'expérience lui a prouvé que ce fait se réalise pour des inclinaisons variant entre 29° et 32° sur l'horizontale. Quand on augmente l'inclinaison entre ces deux limites, le charbon tend à se masser à la partie inférieure, mais le déchargement du coke se fait plus rapidement.

Dans le premier type construit par M. A. Core, la cornue est surmontée d'un coude en fonte portant la tête supérieure, et celle-ci a une ouverture horizontale. L'alimentation se fait au moyen de wagonnets culbuteurs munis à leur partie inférieure d'un clapet qui règle l'écoulement et contribue à rendre la répartition uniforme.

Depuis on a, dans un certain nombre d'installations, supprimé le coude supérieur et fait déboucher la cornue sur la face postérieure du four dans un plan vertical. La charge y est introduite au moyen d'un coude en tôle, mobile, alimenté lui-même par une trémie supérieure. On a trouvé aussi qu'il y avait un certain intérêt à broyer la houille, de manière à assurer plus certainement la régularité de la répartition.

Avec l'une et l'autre disposition, quand la houille est distillée et qu'il s'agit de vider la cornue, on ouvre le tampon inférieur; on

ébranle la masse de coke et celle-ci tombe immédiatement si la cuisson a été complète. Dans les installations bien faites, la charge et le délutage d'une cornue demandent trente à quarante secondes.

L'emploi des cornues inclinées résout de la façon la plus simple le problème du chargement et du déchargement automatiques.

Il supprime toute espèce de mécanisme; il rend le travail des fours bien moins pénible; il procure une notable économie de main-d'œuvre.

Il procure encore les avantages suivants :

1° Le décarburation des cornues devient aussi rapide que simple; il suffit de laisser dans les deux tampons une très légère ouverture pour qu'il s'établisse dans la cornue un intense courant d'air, qui brûle promptement tout le graphite formé;

2° Le rendement est quelque peu augmenté par suite de la rapidité du chargement, du peu de temps pendant lequel les cornues restent ouvertes et de la régularité de la charge;

3° La puissance des cornues, à égalité de longueur, est accrue, parce que le rendement l'est lui-même, parce que le temps perdu par les charges et le décarburation est notablement réduit.

Quoique d'invention française, les fours à cornues inclinées se répandent peu dans notre pays; mais ils se propagent à l'étranger; Les ingénieurs gaziers anglais, notamment, ont compris dès l'origine quels services ils peuvent attendre d'appareils qui diminuent considérablement le labeur des ouvriers et n'en nécessitent pas de spéciaux. Après les avoir expérimentés avec beaucoup de persévérance, ils les considèrent comme absolument pratiques et comme susceptibles de diminuer les frais de main-d'œuvre de 66 0/0.

Foyers à gazogènes et à récupération. — La distillation de la houille, ainsi que toutes les opérations qui réclament une température élevée, a employé, depuis fort longtemps déjà, les foyers à récupération. Tous les types qui ont été usités dans les industries de la métallurgie et de la verrerie ont été adaptés à celle de la fabrication du gaz: tels les fours Siemens, les fours Ponsard, les fours Radot, les fours Lencachez. On peut dire cependant que c'est la récupération continue avec un gazogène par four, qui a été presque universellement adoptée, le gazogène étant logé entre les pieds droits du four. Dans les usines importantes on installe souvent les gazogènes au rez-de-chaussée et les fours au premier étage. Cette disposition permet de faire tomber le coke de toutes les cornues dans des wagonnets circulant au rez-de-chaussée devant les gazogènes, où on l'éteint au fur et à mesure de sa chute.

Utilisation de poussier de coke. — Les usines à gaz, en manu-

tentionnant leur coke et surtout en le cassant, produisent d'importantes quantités de poussier dont elles se défont assez difficilement. Aussi ont-elles cherché à le brûler dans leurs propres foyers. Elles y sont arrivées assez facilement avec les foyers à grille, en diminuant l'écartement des barreaux et en mélangeant intimement le poussier avec des fines de houille grasse et un peu de goudron. Le problème a été plus difficile à résoudre quand il s'est agi de faire passer le poussier de coke dans des foyers gazogènes. En donnant à ces foyers de très grandes dimensions, on est cependant arrivé d'abord à consommer un mélange de 60 0/0 de gros coke et de 40 0/0 de poussier. MM. Frère et Hovine, en modifiant la forme de la grille des gazogènes, en facilitant son nettoyage fréquent, en mélangeant *très intimement* le poussier de coke avec des fines collantes, sont arrivés à alimenter exclusivement leurs gazogènes avec un mélange de 75 0/0 de poussier de coke et de 25 0/0 de fines de houille et obtiennent un excellent chauffage.

Décarburation des cornues. — Le gaz, en se décomposant au sein même des cornues, dépose sur leurs parois une couche de graphite, qui est d'autant plus épaisse que l'on distille à plus haute température. Elle doit être enlevée de temps en temps, sans quoi la capacité de la cornue serait réduite dans une proportion inadmissible. En général, quand il s'agit de cornues horizontales, on procède à cet enlèvement, soit à coups de pince, soit en déterminant dans la cornue un certain courant d'air au moyen du tuyau de dégagement du gaz. On peut aller plus vite et ménager davantage les cornues en y insufflant de l'air, soit à une pression de quelques centimètres d'eau avec un ventilateur, soit à une pression notablement supérieure avec une pompe à air. Le dernier procédé est plus commode parce que : 1° il ne manie que de petits tuyaux ; 2° il permet d'adjoindre au jet d'air un jet d'eau finement pulvérisé, qui active beaucoup la combustion du graphite ; 3° il produit de véritables sections dans celui-ci et en facilite l'enlèvement sans le brûler complètement.

CONDENSATION

La condensation du gaz commence dès sa sortie des cornues, dans la tête elle-même, et consécutivement se poursuit dans les colonnes montantes, le barillet, etc.

Colonnes montantes. — La condensation dans les colonnes montantes est l'objet d'une gêne considérable, parce qu'elle en amène l'obstruction. Ce phénomène se produit de la façon suivante : 1° le

goudron, condensé par l'action refroidissante des parois, est soumis par le courant de gaz chaud à une distillation qui le transforme en brai; 2° des matières solides et ténues entraînées par le courant gazeux sont arrêtées par le brai et s'amalgament avec lui. M. Chevalet, qui a étudié la nature de ces matières pulvérulentes, les compare à de la suie; il a constaté qu'elles sont presque entièrement insolubles dans l'éther et dans le sulfure de carbone et pense qu'elles proviennent de la décomposition des matières volatiles.

De tout temps les gaziers se sont ingéniés à combattre ces obstructions qui leur sont fort préjudiciables, mais aucun des nombreux procédés qu'ils ont essayés n'a été trouvé efficace. M. Lestreust s'était proposé de supprimer les obstructions en diminuant les condensations produites par le refroidissement. A cet effet, il engageait les tuyaux de dégagement dans un masque en briques appliqué sur la devanture du four. Cette disposition qui réduisait notablement le rayonnement par la façade et réalisait une économie de combustible, ne supprimait pas complètement l'engorgement des tuyaux de dégagement et offrait en outre l'inconvénient sérieux de brûler assez rapidement les joints des têtes et des tuyaux engagés dans le masque. Ce défaut a été considéré comme l'emportant sur les avantages qui l'accompagnaient, car presque partout où on avait essayé cette disposition, on l'a abandonnée.

Barillet. — Les phénomènes d'obstruction si gênants dans les tuyaux de dégagement, se reproduisent d'une façon analogue dans le barillet, s'il n'est pas bien aménagé. Le gaz encore chaud, en barbotant dans le goudron, le distille en partie, et l'épaissit, d'où une source de gêne et de dangers. Mais ici on a été plus heureux que pour les tuyaux de dégagement et on a supprimé les inconvénients :

1° En munissant le barillet d'une gorge longitudinale qui permet, même en marche, de l'explorer assez facilement avec un outil, et d'en retirer le goudron épaissi.

2° En lui donnant une hauteur suffisante pour que le gaz barbote toujours dans l'eau et jamais dans le goudron.

3° En le refroidissant soit au moyen d'une addition d'eau continue, soit au moyen d'un serpentín extérieur, soit au moyen d'une circulation extérieure.

L'addition d'eau ne pouvant être faite qu'en proportion très restreinte sous peine de diluer à l'excès les eaux ammoniacales, les deux derniers moyens sont préférables. Le serpentín intérieur parcouru par un courant d'eau froide semble le plus logique parce

qu'il évite le contact entre l'air et les eaux ammoniacales, ce qui est toujours mauvais pour la conservation de celles-ci.

En employant un de ces moyens, on arrive facilement à maintenir les liquides du barillet à une température de $+50^{\circ}$ environ, et à arrêter dans cet appareil la totalité des goudrons lourds et une grande partie des goudrons légers. M. Alavoine augmente cette condensation en faisant passer le gaz sortant des plongeurs à travers une plaque criblante placée horizontalement dans l'eau du barillet, et qui a pour effet de retenir une partie très notable du goudron entraîné à l'état vésiculaire.

Condensation à chaud. — Depuis une quinzaine d'années on a beaucoup écrit sur la condensation à chaud, dont M. Cadel, directeur de l'usine à gaz de Saint-Etienne, s'était occupé le premier, et on avait formulé cette règle qu'il faut que le commencement de la condensation s'opère à une température d'au moins 60° ; sous peine d'altérer sensiblement le pouvoir éclairant du gaz.

En réalité il faut, et on le savait depuis longtemps dans les laboratoires, que le gaz soit le moins possible en contact avec le goudron froid et surtout avec le goudron lourd, parce que les hydrocarbures bouillant à une haute température dissolvent à froid des quantités importantes de carbures légers et notamment de benzène, corps qui a une influence majeure sur le pouvoir éclairant.

Des résultats de fabrication, qui nous sont personnels, établissent que 100 kilogrammes d'huiles lourdes de houille peuvent dissoudre, sans être saturées, 2 à 3 kilogrammes d'hydrocarbures de la série aromatique, contenant en moyenne 43 0/0 de benzène, 43 0/0 de toluène, et 14 0/0 d'hydrocarbures moins volatils.

Un barillet tel qu'il est décrit ci-dessus, satisfait mieux que tout autre appareil à la nécessité de ne pas laisser le goudron froid en contact avec le gaz, puisque le goudron au fur et à mesure de sa condensation tombe à travers une couche d'eau qui l'isole.

Il ne conviendrait pas, même si la chose était industriellement possible, de refroidir le barillet notablement au-dessous de 50° . La condensation s'y produirait trop brusquement, et entraînerait par conséquent des produits volatils à la température de condensation.

Réfrigérants. — Le gaz sortant du barillet à 50° , et *a fortiori* s'il en sort à une température plus élevée, doit être refroidi, avant de parvenir aux appareils de lavage, parce que ceux-ci pour fonctionner dans de bonnes conditions, doivent recevoir du gaz froid et débarrassé de goudron.

Les appareils réfrigérants peuvent être refroidis soit par l'air, soit par l'eau.

Le premier type est le plus ancien et le plus usité et cependant il n'est pas rationnel. Avec lui, en effet, il est impossible de régulariser l'action refroidissante. En hiver, elle est quelquefois trop énergique et peut amener des congélations intérieures; en été, elle est souvent insuffisante. Il en est tout autrement lorsque le condenseur est immergé dans l'eau, puisqu'on est maître de l'intensité de l'action en faisant varier la quantité d'eau qui circule autour des tubes et au besoin sa température. D'ailleurs, les réfrigérants à eau tiennent beaucoup moins de place, ce qui est très utile dans les pays froids où tous les appareils de fabrication doivent être enfermés dans des bâtiments.

Condensation mécanique. — L'abaissement de température seul n'est pas suffisant pour débarrasser le gaz des dernières particules de goudron qu'il entraîne mécaniquement. C'est ce qu'ont reconnu, il y a longtemps, MM. Pelouze et Audouin lorsqu'ils ont créé leur condenseur à choc. Quoique cet appareil remonte à une vingtaine d'années, il est trop élégant et il peut rendre trop de services en dehors de ceux qu'il a rendus à l'industrie du gaz pour que nous ne rappelions pas son principe en même temps que son nom. Le gaz traverse une cloche pouvant monter et descendre dans de l'eau. Cette cloche est elle-même composée de plusieurs plaques très rapprochées, munies de trous, qui ne sont pas en face les uns des autres.

Par son passage à travers ces plaques, le gaz éprouve une série de chocs et de laminages qui crevent les vésicules qu'il contient et leur fait prendre l'état liquide.

L'appareil est auto-régulateur; quand la quantité de gaz qui le traverse augmente, la perte de charge qu'il occasionne augmente aussi, la cloche s'élève et une plus grande section de trous est démasquée. Le phénomène opposé se produit quand le débit diminue.

Le principe du condenseur Pelouze et Audouin a été appliqué sous des formes différentes par MM. Servier, Drory et Chevalet.

Dans le condenseur Servier, qui n'est pas autorégulateur, les plaques perforées sont remplacées par des tiges cylindriques verticales très rapprochées.

Dans le condenseur Chevalet, les plaques sont uniques, placées horizontalement, percées de trous ronds et recouvertes d'eau. Le gaz les traverse, comme la vapeur traversait les anciennes colonnes distillatoires que cet appareil rappelle. Il est difficilement réglable et, quand il est déréglé, il perd tout son effet. Il a l'avantage d'être

à la fois condenseur à choc et laveur. Toutefois, comme condenseur à choc, il est bien moins efficace que les deux premiers types.

L'appareil Drory est également condenseur à choc et laveur.

La quantité de goudron qu'arrête un bon condenseur à choc dépend : 1° du rang qu'il occupe parmi les appareils de condensation ; 2° de la température que possède le gaz qui le traverse ; 3° de sa puissance ; 4° de la pression qu'on lui fait absorber. Un tel appareil, il ne faut pas le perdre de vue, n'est pas un réfrigérant ; il n'arrête que ce qui a préalablement été amené à l'état visqueux par un refroidissement préalable.

Dans des expériences faites récemment en Allemagne sur huit installations différentes, on a trouvé que 1,000 mètres cubes de gaz, entrant dans l'appareil Pelouze et Audouin, contenaient depuis 0^{gr},430 de goudron jusqu'à 42^{gr},933 et que le gaz sortant contenait depuis 15^{gr},7 par 1,000 mètres cubes jusqu'à 65^{gr},8. La plus faible teneur à la sortie ne coïncidait pas avec la plus faible à l'entrée ; ce qui provenait probablement des degrés divers d'intensité avec lesquels agissaient les condenseurs à choc des différentes installations.

On peut donc dire qu'au moyen d'une réfrigération suffisante et des condenseurs à choc, on arrive facilement à ne laisser dans le gaz que des traces de goudron, lequel est très léger.

LAVAGE

Méthodicité. — Le lavage du gaz a pour but de le débarrasser des sels ammoniacaux qu'il contient en les recueillant. Il y a quelques années encore cette opération s'effectuait en même temps que la fin de la condensation dans des appareils de dimensions restreintes, sans méthodicit  et d'une façon très rudimentaire.

C'était un procédé vicieux à tous les égards. Le lavage du gaz en effet doit s'effectuer après que la condensation du goudron est parachevée et il doit être méthodique pour les raisons suivantes :

1° On cherche dans tous les appareils de lavage à établir les contacts les plus développés entre le gaz et l'eau ; et dans la plupart on recourt à des surfaces intermédiaires pour multiplier ces contacts. Si ces surfaces sont tapissées de goudron, elles ne retiennent plus l'eau et l'appareil perd la plus grande partie de son effet utile ; en même temps le gaz se trouve en contact du goudron froid, ce qui nuit à son pouvoir éclairant. Lorsqu'il s'agit d'appareils à barbotage, la présence du goudron est également gênante et nuisible.

2° L'eau n'absorbe pas avec avidité les sels ammoniacaux dilués dans une grande masse de gaz. Pour les dissoudre entièrement, il faut donc ou opérer méthodiquement, ou employer une quantité notable d'eau pure. Or si les hydrocarbures sont peu solubles dans l'eau, ils n'y sont pas entièrement insolubles même pratiquement et une addition d'eau exagérée nuit au pouvoir éclairant ainsi que l'a démontré M. Saint-Claire-Deville, ingénieur à la Compagnie parisienne.

La méthodicit   du lavage offre encore cet avantage de produire des eaux ammoniacales plus riches et par conséquent d'un transport et d'un traitement plus économiques.

Lorsque l'on a appliqué la m  thodicit   au lavage, on a d'abord employé une série de petites colonnes où le gaz passe en sens opposé de l'eau et où celle-ci est remontée plusieurs fois dans chaque colonne avant de passer dans la suivante. Ce procédé n'est pas le plus recommandable. On perd en effet d'autant plus d'ammoniaque que l'on transvase l'eau ammoniacale un plus grand nombre de fois, et le nombre des transvasements est d'autant plus grand que les appareils sont plus petits et par conséquent plus nombreux.

Tours de lavage. — En Angleterre surtout, on a augmenté considérablement les dimensions des colonnes de lavage, de manière à diminuer le nombre des repassages. On a même construit des tours tellement volumineuses, qu'on n'y effectue qu'un seul pompage qui introduit l'eau ammoniacale à mi-hauteur, tandis qu'une quantité convenable d'eau pure est introduite en haut de l'appareil.

Autrefois on garnissait les colonnes de lavage avec du coke, des cailloux ou des briques ; depuis que l'on empêche le goudron d'y arriver, on les garnit soit de brindilles de bois serrées, soit de lames de bois, soit de copeaux (Chevalet) reposant sur des plateaux qui empêchent leur tassement.

Appareils à barbotage. — On tend à remplacer les colonnes de lavage par des appareils beaucoup plus intensifs et d'une installation plus économique de deux types différents. Les uns sont très analogues aux colonnes distillatoires, le gaz y barbote en bulles très divisées à travers des couches d'eau peu épaisses dans une série de tronçons superposés. Les autres sont constitués par des surfaces très développées que l'on fait plonger alternativement dans l'eau et dans le gaz. Les premiers causent une perte de charge qui varie de 5 à 20 centimètres d'eau, suivant la disposition qu'on leur donne. Les seconds n'occasionnent qu'une perte de

charge insignifiante, mais ils sont plus coûteux et doivent être actionnés mécaniquement.

Le plus répandu des appareils du second type est le laveur Kirkham. Il consiste essentiellement en une capacité cylindrique horizontale divisée en compartiments, traversée par un équipage mobile ayant le même axe qu'elle et animé d'un mouvement de rotation fort lent. A chaque compartiment de la caisse correspond, calé sur l'axe mobile, un système de plaques en bois minces et perforées, qui plongent alternativement dans le liquide et dans le gaz. Celui-ci est obligé de les traverser pour parcourir l'appareil. Les liquides le parcourent dans le sens opposé.

Pour obtenir un effet complet avec l'un quelconque des appareils décrits ci-dessus, il faut que le lavage à l'eau ammoniacale soit suivi d'un lavage à l'eau pure. La quantité d'eau que l'on doit employer à cet effet dépend de l'intensité du lavage à l'eau ammoniacale qui a précédé et de la température de l'eau. Pour le même résultat à obtenir, elle est moins grande avec les colonnes à barbotage et les laveurs mécaniques qu'avec les tours parce que dans celles-ci le contact d'une goutte d'eau avec le gaz est moins prolongé que dans les autres appareils.

En introduisant dans une colonne à barbotage ou dans un laveur mécanique, de dimensions suffisamment développées, de l'eau à $+ 10^{\circ}$, à raison de 40 à 45 litres par tonne de houille distillée, on peut dépolluer le gaz à un point tel qu'il ne renferme plus que des traces insensibles d'ammoniaque; les eaux de lavage atteignant une densité de 6°B et même 10°B . Avec des appareils un peu moins développés et de l'eau moins froide, on arrive à laisser dans 100 mètres cubes de gaz, 2 grammes, 2^{gr},5, 3 grammes d'ammoniaque, soit 1 kilogramme d'ammoniaque dans 40,000 mètres cubes de gaz.

Les appareils à barbotage semblent devoir être considérés comme les plus satisfaisants et les plus pratiques. La perte de charge qu'ils occasionnent ne constitue qu'un inconvénient insignifiant, parce qu'il en coûte à peine plus pour refouler le gaz à $0^{\text{m}},50$ d'eau qu'à $0^{\text{m}},30$. Ils sont d'une installation et d'un entretien bien plus économiques que les autres parce qu'ils sont tout en fonte, parce qu'ils ne comportent pas de pièces mobiles, parce que leur construction est très simple.

Du reste l'industrie du gaz n'est pas la seule qui ait à laver des gaz; la fabrication de la soude à l'ammoniaque est dans le même cas; le lavage de ses gaz est même une question majeure pour elle, or elle emploie presque universellement des laveurs à barbotage.

(A suivre.)

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Action de l'oxyde de carbone sur le sodammonium et le potassammonium; A. JOANNIS (*C. R.*, 1893, t. 116, p. 1518). — On connaissait déjà des combinaisons de formule brute $K^2C^2O^2$ mais le corps obtenu par le procédé suivant diffère du carboxyde de potassium décrit par Liebig, Brodie, etc.

Lorsqu'on fait arriver dans du sodammonium dissous dans de l'ammoniac liquéfié et refroidi vers -50° , de façon que la tension de vapeur de ce dissolvant soit petite, de l'oxyde de carbone pur et sec, contenu dans un gazomètre à mercure, on voit la coloration modérée que possèdent les solutions concentrées de potassammonium disparaître et faire place à la coloration bleue des solutions étendues; puis, avec une netteté parfaite, le virage de la couleur se fait, la liqueur bleue devient d'un blanc rosé; l'action est alors terminée. En laissant l'appareil revenir à la température ordinaire, l'ammoniac liquide dans lequel le nouveau corps se trouvait en suspension à l'état de précipité gélatineux se dégage et l'on obtient une poudre d'un blanc rose. Sa formule est $K^2C^2O^2$ comme le montrent les analyses où le potassium mis en expérience a été pesé et où l'oxyde de carbone a été dosé d'après le volume de gaz employé ou d'après l'augmentation de poids du potassium.

L'aspect de la substance ainsi obtenue diffère beaucoup des matières noires ou rouges décrites par les auteurs; cependant si on l'abandonne à elle-même en tube scellé, sa couleur devient plus foncée, sans cependant devenir noire. Mais ses propriétés sont encore plus différentes. Tandis que les corps noirs dont il a été parlé sont préparés vers 400° , le produit obtenu détone à cette température. Ce composé détone encore lorsqu'on laisse rentrer une trace d'air ou une goutte d'eau dans le tube qui le contient. Les produits dégagés pendant ces décompositions brusques sont à peu près les mêmes que lorsque la détonation est produite par l'action de la chaleur; l'air et l'eau semblent agir en portant une petite quantité de la matière à une température où toute la masse se décompose brusquement.

On peut cependant dissoudre le corps dans l'eau sans le faire détoner; pour cela, une fois le composé obtenu, on fait le vide

dans le tube pour enlever l'ammoniac qui l'emplissait sous la pression atmosphérique et, à l'aide d'un robinet soudé à l'appareil, on introduit un peu d'eau, de façon que celle-ci ne vienne pas toucher le corps ; elle agit seulement par sa vapeur. En quelques heures, le composé de potassium est entré en déliquescence sans qu'aucun gaz se soit dégagé ; sa couleur est rapidement devenue brune au contact de la vapeur d'eau ; à la fin la solution est jaune.

Jusqu'à présent on n'a pas obtenu avec le sodium de composé analogue à celui que Liebig a signalé pour le potassium.

Par le sodammonium, au contraire, on a pu obtenir facilement le composé $\text{Na}^2\text{C}^2\text{O}^2$, d'un blanc teinté de lilas, qui détone sous l'influence de petites quantités d'air ou d'eau ; une température de 90° suffit à produire son explosion. Lorsqu'on chauffe ce corps, sa couleur se fonce ; aucun gaz ne se dégage avant le moment de l'explosion. Un choc peut aussi le faire détoner ; si on a placé des boules de verre dans le tube, on détermine l'explosion de la matière et la rupture du tube en agitant vivement celui-ci.

La décomposition brusque de ce corps, sous l'influence de la chaleur, peut être représentée par la formule



Lorsqu'on fait tomber une goutte d'eau sur ce corps, tout le tube se remplit d'une flamme rouge au moment de la détonation. Il se dégage de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone, il se forme du carbonate de sodium et du carbone libre.

Comme pour le composé analogue du potassium, l'eau en agissant lentement à l'état de vapeur peut dissoudre ces corps sans explosion ; il devient rouge brique, puis rouge brun foncé, enfin noir violacé. Au bout de quelques jours, la matière est transformée en un liquide visqueux, rouge foncé, sans trace de matière insoluble et sans aucun dégagement de gaz.

P. A.

Sur la combinaison du bromure de bore avec les bromures de phosphore ; TARIBÉ (*C. R.*, 1893, t. 116, p. 1521).— Le bromure de bore était préparé au moyen du bore amorphe, obtenu par l'action du magnésium sur l'anhydride borique. On fait passer sur ce bore sec, placé dans un tube de Bohême du brome pur et sec.

Le produit brut renferme toujours un excès de brome dont on peut le débarrasser, soit en le faisant passer sur une nouvelle quantité de bore, soit par distillation fractionnée. Une distillation

sur le mercure enlève les dernières traces de brome et l'on obtient ainsi un produit parfaitement pur.

Composé $\text{PBr}^3.\text{BoBr}^3$. — Lorsqu'on verse du bromure de bore sur du tribromure de phosphore placé dans un tube à essai, il se forme au contact des deux liquides une tranche horizontale de cristaux qui ne tarde pas à les séparer complètement. Par l'agitation, le tout se prend en une masse cristalline avec un dégagement de chaleur considérable.

Si le mélange est fait à molécules égales, on obtient un composé blanc cristallin, fondant vers 60° .

Pour obtenir un composé défini, on dissout séparément les deux bromures dans du sulfure de carbone pur et sec, on mélange les deux solutions et on distille la moitié du dissolvant. On laisse refroidir et on décante.

On obtient ainsi de beaux cristaux, tantôt d'aspect trapu, tantôt en belles aiguilles.

Le corps $\text{PBr}^3.\text{BoBr}^3$ se présente en très beaux cristaux incolores fondant vers 61° , solubles dans le sulfure de carbone et le chloroforme. Il fume à l'air humide et est très facilement décomposable par l'eau, avec formation d'acide borique, d'acide phosphoreux et d'acide bromhydrique.

Dans un courant d'hydrogène, il se sublime en se dissociant partiellement.

Sous l'influence d'un courant d'oxygène, il se produit, à la température ordinaire, une légère décomposition; mais si l'on élève la température, le corps s'enflamme au-dessous du rouge, en donnant naissance à de l'anhydride phosphorique, à de l'anhydride borique et à du brome.

Le soufre ne semble pas réagir au-dessous de la température de dissociation du composé.

Le chlore chasse le brome à la température ordinaire et donne naissance au composé $\text{PCl}^3.\text{BoCl}^3$.

Le brome, l'iode et les autres métalloïdes ne paraissent pas réagir sur le composé $\text{PBr}^3.\text{BoBr}^3$.

On n'a pas obtenu de combinaisons avec les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique.

Le gaz ammoniac pur et sec est absorbé avec dégagement de chaleur en fournissant un composé blanc cristallin.

Les composés organiques : carbures, éthers, alcools, acides, réagissent énergiquement sur ce composé.

On peut faire cristalliser ce corps dans un excès de l'un des constituants et on retrouve toujours la même composition. On peut

donc dire qu'à la température ordinaire PBr^3 et BoBr^3 ne forment que la seule combinaison stable : $\text{PBr}^3.\text{BoBr}^3$.

Composé $\text{PBr}^3.\text{BoBr}^3$. — Lorsqu'on verse une solution sulfocarbonique de BoBr^3 dans une solution sulfocarbonique de PBr^3 , il se forme un précipité cristallin, en même temps qu'il se produit un dégagement de chaleur notable.

Ce précipité, peu soluble à froid dans le sulfure de carbone, se dissout à chaud, et, par refroidissement, fournit de petits cristaux parfaitement blancs lorsqu'ils viennent d'être préparés. Peu de temps après sa préparation, même conservé en tube scellé, ce composé ne tarde pas à se colorer en jaune.

Ce corps fond à 140° en tube scellé chauffé à l'air, il commence à se volatiliser sans fondre vers 105° .

Le composé $\text{PBr}^3.\text{BoBr}^3$ est soluble surtout à chaud dans le sulfure de carbone.

Il fume à l'air et est décomposé par l'eau avec énergie.

L'hydrogène n'agit pas sur lui ; à chaud il se contente de l'entraîner par volatilisation.

Ce corps brûle au rouge dans l'oxygène. Le chlore se substitue au brome et donne le composé $\text{PbCl}^3.\text{BoCl}^3$. Cette réaction commence à froid et dégage beaucoup de chaleur.

Le gaz ammoniac est absorbé énergiquement et donne un composé blanc cristallin.

Mis à cristalliser dans l'un de ses constituants, ce corps a conservé sa composition.

P. A.

Chaleur de combustion du gaz de houille et sa relation avec le pouvoir éclairant ; Aguitton (*C. R.* 1893, t. 117, p. 56). — On croit généralement que la quantité d'hydrocarbure contenue dans le gaz de houille et qui lui donne son pouvoir éclairant, n'a pas d'influence sur sa chaleur de combustion, celle-ci étant estimée à 5,500 calories par mètre cube.

Il n'en est pas ainsi, comme le prouvent les expériences suivantes dont le principe était : distiller une certaine quantité de houille, dans des conditions déterminées, pour obtenir un gaz d'une richesse donnée ; rechercher le pouvoir éclairant du gaz ainsi produit et en déterminer la chaleur de combustion.

Les gaz à grand pouvoir éclairant étaient donnés par les charbons dits *cannel* ; on les obtenait aussi en ne prenant que les premières parties de la distillation d'une bonne houille. La distillation poussée à fond, ou les fins de charge, donnaient, par contre, des gaz pauvres.

Le pouvoir éclairant était mesuré au moyen du photomètre réglementaire de Dumas et Regnault.

Pour déterminer la chaleur de combustion du gaz, on s'est servi de la bombe de M. Berthelot, modifiée et introduite dans les laboratoires industriels par M. Mahler [*Bull.* (3), t. 7, p. 141].

Des nombreuses expériences faites, il résulte que la chaleur de combustion de 1 mètre cube de gaz est donnée par la formule $C = I \times 352,6 + 2280$, dans laquelle I représente l'intensité en bougies décimales ($1/20$ de l'étalon de platine).

Cette formule n'est applicable que depuis $I = 5$ bougies jusqu'à $I = 15$ bougies.

Ces essais prouvent que la chaleur de combustion du gaz d'éclairage est intimement liée à son pouvoir éclairant.

Or, on sait qu'un gaz de houille se compose :

- 1° De gaz inertes : acide carbonique, azote ;
- 2° De gaz combustibles, mais non éclairants : hydrogène, oxyde de carbone, formène ;
- 3° De gaz combustibles et éclairants, désignés sous le nom général d'*hydrocarbures lourds*.

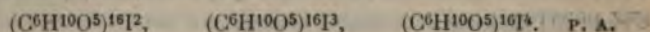
Étant démontré que le pouvoir éclairant et la chaleur de combustion sont intimement liés entre eux, on peut dire qu'un gaz de houille, dont on connaîtra exactement la chaleur de combustion, comme on peut le faire au moyen de la bombe, sera aussi bien défini, si ce n'est mieux, que par son pouvoir éclairant, qui varie suivant le bec employé et souvent même suivant l'expérimentateur.

D'un autre côté, le gaz n'est pas seulement employé à l'éclairage, et l'on sait que ses applications au chauffage ou à la force motrice sont de plus en plus nombreuses ; il serait donc plus rationnel de juger sa valeur au moyen d'un essai calorimétrique qui donne sa valeur, non seulement comme source de lumière, mais aussi comme source de chaleur et de force motrice. P. A.

De la fixation de l'iode par l'amidon ; G. ROUVIER (*C. R.*, 1893, t. 117, p. 281). — L'auteur a déjà décrit un composé ayant pour formule $(C_6H_{10}O_5)_8I$ [*Bull.* (3), t. 7, p. 272, 678]. D'autre part, Mylius avait obtenu par l'amidon et un excès d'iode, le composé $(C_6H_{10}O_5)_4I$.

Il existe un composé intermédiaire $(C_6H_{10}O_5)_8I_3$ qui se forme quand on ajoute à de l'amidon une quantité d'iode un peu supérieure à celle qui correspond à cette formule.

Ces différents composés forment la série :



BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU VENDREDI 22 DÉCEMBRE 1893.

Présidence de M. COMBES.

Le procès-verbal est adopté.

Sont présentés pour être membres résidents :

M. E. CHARABOT, 79 *bis*, rue Monge, présenté par MM. RIBAN et OTTO ;

M. DENYS COCHIN, 53, rue de Babylone, présenté par MM. FRIEDEL et SALET ;

M. LAVAUX, 1, place de la Sorbonne, présenté par MM. FRIEDEL et BÉHAL ;

M. PAUL RIVALS, agrégé de l'Université, 40, rue des Écoles, présenté par MM. BERTHELOT et ANDRÉ.

Sont présentés pour être membres non résidents :

M. KIENLEN, directeur de la Société française d'aluminium, à Gardanne (Bouches-du-Rhône) ;

M. L. DUISBERG, directeur des fabriques de matières colorantes, autrefois Bayer et Cie, à Eberfeld, présenté par MM. NOELTING et COMBES.

M. CHABRIÉ dépose un pli cacheté.

Un généreux anonyme a fait don à la Société chimique des livres suivants :

Chimie de Lavoisier, 4 vol. in-4°, Imprimerie nationale ;

Chimie de Thénard, 5 vol., dernière édition ;

Chimie de Schützenberger, 2 vol., *Matières colorantes* ;

Chimie de Wochler, 1 vol. ;

Philosophie chimique de Dumas, 1 vol. ;

Supplément à la Chimie de Thomson, contenant notices rédigées par Ampère, Fresnel, etc., 1 vol. ;

Chimie de Berzélius, contenant analyse chimique et manipulations, 1 vol. ;

Le premier type est le plus ancien et le plus usité et cependant il n'est pas rationnel. Avec lui, en effet, il est impossible de régulariser l'action refroidissante. En hiver, elle est quelquefois trop énergique et peut amener des congélations intérieures; en été, elle est souvent insuffisante. Il en est tout autrement lorsque le condenseur est immergé dans l'eau, puisqu'on est maître de l'intensité de l'action en faisant varier la quantité d'eau qui circule autour des tubes et au besoin sa température. D'ailleurs, les réfrigérants à eau tiennent beaucoup moins de place, ce qui est très utile dans les pays froids où tous les appareils de fabrication doivent être enfermés dans des bâtiments.

Condensation mécanique. — L'abaissement de température seul n'est pas suffisant pour débarrasser le gaz des dernières particules de goudron qu'il entraîne mécaniquement. C'est ce qu'ont reconnu, il y a longtemps, MM. Pelouze et Audouin lorsqu'ils ont créé leur condenseur à choc. Quoique cet appareil remonte à une vingtaine d'années, il est trop élégant et il peut rendre trop de services en dehors de ceux qu'il a rendus à l'industrie du gaz pour que nous ne rappelions pas son principe en même temps que son nom. Le gaz traverse une cloche pouvant monter et descendre dans de l'eau. Cette cloche est elle-même composée de plusieurs plaques très rapprochées, munies de trous, qui ne sont pas en face les uns des autres.

Par son passage à travers ces plaques, le gaz éprouve une série de chocs et de laminages qui crèvent les vésicules qu'il contient et leur fait prendre l'état liquide.

L'appareil est auto-régulateur; quand la quantité de gaz qui le traverse augmente, la perte de charge qu'il occasionne augmente aussi, la cloche s'élève et une plus grande section de trous est démasquée. Le phénomène opposé se produit quand le débit diminue.

Le principe du condenseur Pelouze et Audouin a été appliqué sous des formes différentes par MM. Servier, Drory et Chevalet.

Dans le condenseur Servier, qui n'est pas autorégulateur, les plaques perforées sont remplacées par des tiges cylindriques verticales très rapprochées.

Dans le condenseur Chevalet, les plaques sont uniques, placées horizontalement, percées de trous ronds et recouvertes d'eau. Le gaz les traverse, comme la vapeur traversait les anciennes colonnes distillatoires que cet appareil rappelle. Il est difficilement réglable et, quand il est dérégulé, il perd tout son effet. Il a l'avantage d'être

à la fois condenseur à choc et laveur. Toutefois, comme condenseur à choc, il est bien moins efficace que les deux premiers types.

L'appareil Drory est également condenseur à choc et laveur.

La quantité de goudron qu'arrête un bon condenseur à choc dépend : 1° du rang qu'il occupe parmi les appareils de condensation ; 2° de la température que possède le gaz qui le traverse ; 3° de sa puissance ; 4° de la pression qu'on lui fait absorber. Un tel appareil, il ne faut pas le perdre de vue, n'est pas un réfrigérant ; il n'arrête que ce qui a préalablement été amené à l'état vésiculaire par un refroidissement préalable.

Dans des expériences faites récemment en Allemagne sur huit installations différentes, on a trouvé que 1,000 mètres cubes de gaz, entrant dans l'appareil Pelouze et Audouin, contenaient depuis 0^{kg},439 de goudron jusqu'à 42^{kg},933 et que le gaz sortant contenait depuis 15^{gr},7 par 1,000 mètres cubes jusqu'à 65^{gr},3. La plus faible teneur à la sortie ne coïncidait pas avec la plus faible à l'entrée ; ce qui provenait probablement des degrés divers d'intensité avec lesquels agissaient les condenseurs à choc des différentes installations.

On peut donc dire qu'au moyen d'une réfrigération suffisante et des condenseurs à choc, on arrive facilement à ne laisser dans le gaz que des traces de goudron, lequel est très léger.

LAVAGE

Méthodicité. — Le lavage du gaz a pour but de le débarrasser des sels ammoniacaux qu'il contient en les recueillant. Il y a quelques années encore cette opération s'effectuait en même temps que la fin de la condensation dans des appareils de dimensions restreintes, sans méthodicit   et d'une façon très rudimentaire.

C  tait un procédé vicieux à tous les égards. Le lavage du gaz en effet doit s'effectuer après que la condensation du goudron est parachevée et il doit être méthodique pour les raisons suivantes :

1   On cherche dans tous les appareils de lavage établir les contacts les plus développés entre le gaz et l'eau ; et dans la plupart on recourt à des surfaces intermédiaires pour multiplier ces contacts. Si ces surfaces sont tapissées de goudron, elles ne retiennent plus l'eau et l'appareil perd la plus grande partie de son effet utile ; en même temps le gaz se trouve en contact du goudron froid, ce qui nuit à son pouvoir éclairant. Lorsqu'il s'agit d'appareils à barbotage, la présence du goudron est également gênante et nuisible.

2° L'eau n'absorbe pas avec avidité les sels ammoniacaux dilués dans une grande masse de gaz. Pour les dissoudre entièrement, il faut donc ou opérer méthodiquement, ou employer une quantité notable d'eau pure. Or si les hydrocarbures sont peu solubles dans l'eau, ils n'y sont pas entièrement insolubles même pratiquement et une addition d'eau exagérée nuit au pouvoir éclairant ainsi que l'a démontré M. Saint-Claire-Deville, ingénieur à la Compagnie parisienne.

La méthodicit  du lavage offre encore cet avantage de produire des eaux ammoniacales plus riches et par conséquent d'un transport et d'un traitement plus économiques.

Lorsque l'on a appliqué la m thodicit  au lavage, on a d'abord employé une série de petites colonnes où le gaz passe en sens opposé de l'eau et où celle-ci est remontée plusieurs fois dans chaque colonne avant de passer dans la suivante. Ce procédé n'est pas le plus recommandable. On perd en effet d'autant plus d'ammoniac que l'on transvase l'eau ammoniacale un plus grand nombre de fois, et le nombre des transvasements est d'autant plus grand que les appareils sont plus petits et par conséquent plus nombreux.

Tours de lavage. — En Angleterre surtout, on a augmenté considérablement les dimensions des colonnes de lavage, de manière à diminuer le nombre des repassages. On a même construit des tours tellement volumineuses, qu'on n'y effectue qu'un seul pompage qui introduit l'eau ammoniacale à mi-hauteur, tandis qu'une quantité convenable d'eau pure est introduite en haut de l'appareil.

Autrefois on garnissait les colonnes de lavage avec du coke, des cailloux ou des briques ; depuis que l'on empêche le goudron d'y arriver, on les garnit soit de brindilles de bois serrées, soit de lames de bois, soit de copeaux (Chevalet) reposant sur des plateaux qui empêchent leur tassement.

Appareils à barbotage. — On tend à remplacer les colonnes de lavage par des appareils beaucoup plus intensifs et d'une installation plus économique de deux types différents. Les uns sont très analogues aux colonnes distillatoires, le gaz y barbote en bulles très divisées à travers des couches d'eau peu épaisses dans une série de tronçons superposés. Les autres sont constitués par des surfaces très développées que l'on fait plonger alternativement dans l'eau et dans le gaz. Les premiers causent une perte de charge qui varie de 5 à 20 centimètres d'eau, suivant la disposition qu'on leur donne. Les seconds n'occasionnent qu'une perte de

charge insignifiante, mais ils sont plus coûteux et doivent être actionnés mécaniquement.

Le plus répandu des appareils du second type est le laveur Kirkham. Il consiste essentiellement en une capacité cylindrique horizontale divisée en compartiments, traversée par un équipage mobile ayant le même axe qu'elle et animé d'un mouvement de rotation fort lent. A chaque compartiment de la caisse correspond, calé sur l'axe mobile, un système de plaques en bois minces et perforées, qui plongent alternativement dans le liquide et dans le gaz. Celui-ci est obligé de les traverser pour parcourir l'appareil. Les liquides le parcourent dans le sens opposé.

Pour obtenir un effet complet avec l'un quelconque des appareils décrits ci-dessus, il faut que le lavage à l'eau ammoniacale soit suivi d'un lavage à l'eau pure. La quantité d'eau que l'on doit employer à cet effet dépend de l'intensité du lavage à l'eau ammoniacale qui a précédé et de la température de l'eau. Pour le même résultat à obtenir, elle est moins grande avec les colonnes à barbotage et les laveurs mécaniques qu'avec les tours parce que dans celles-ci le contact d'une goutte d'eau avec le gaz est moins prolongé que dans les autres appareils.

En introduisant dans une colonne à barbotage ou dans un laveur mécanique, de dimensions suffisamment développées, de l'eau à $+ 10^{\circ}$, à raison de 40 à 45 litres par tonne de houille distillée, on peut dépouiller le gaz à un point tel qu'il ne renferme plus que des traces insensibles d'ammoniaque; les eaux de lavage atteignant une densité de 6°B et même 10°B . Avec des appareils un peu moins développés et de l'eau moins froide, on arrive à laisser dans 100 mètres cubes de gaz, 2 grammes, 2^{gr},5, 3 grammes d'ammoniaque, soit 1 kilogramme d'ammoniaque dans 40,000 mètres cubes de gaz.

Les appareils à barbotage semblent devoir être considérés comme les plus satisfaisants et les plus pratiques. La perte de charge qu'ils occasionnent ne constitue qu'un inconvénient insignifiant, parce qu'il en coûte à peine plus pour refouler le gaz à $0^{\text{m}},50$ d'eau qu'à $0^{\text{m}},30$. Ils sont d'une installation et d'un entretien bien plus économiques que les autres parce qu'ils sont tout en fonte, parce qu'ils ne comportent pas de pièces mobiles, parce que leur construction est très simple.

Du reste l'industrie du gaz n'est pas la seule qui ait à laver des gaz; la fabrication de la soude à l'ammoniaque est dans le même cas; le lavage de ses gaz est même une question majeure pour elle, or elle emploie presque universellement des laveurs à barbotage.
(A suivre.)

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Action de l'oxyde de carbone sur le sodammonium et le potassammonium; A. JOANNIS (*C. R.*, 1893, t. 116, p. 1518). — On connaissait déjà des combinaisons de formule brute $K^2C^2O^2$ mais le corps obtenu par le procédé suivant diffère du carboxyde de potassium décrit par Liebig, Brodie, etc.

Lorsqu'on fait arriver dans du sodammonium dissous dans de l'ammoniac liquéfié et refroidi vers -50° , de façon que la tension de vapeur de ce dissolvant soit petite, de l'oxyde de carbone pur et sec, contenu dans un gazomètre à mercure, on voit la coloration modérée que possèdent les solutions concentrées de potassammonium disparaître et faire place à la coloration bleue des solutions étendues; puis, avec une netteté parfaite, le virage de la couleur se fait, la liqueur bleue devient d'un blanc rosé; l'action est alors terminée. En laissant l'appareil revenir à la température ordinaire, l'ammoniac liquide dans lequel le nouveau corps se trouvait en suspension à l'état de précipité gélatineux se dégage et l'on obtient une poudre d'un blanc rose. Sa formule est $K^2C^2O^2$ comme le montrent les analyses où le potassium mis en expérience a été pesé et où l'oxyde de carbone a été dosé d'après le volume de gaz employé ou d'après l'augmentation de poids du potassium.

L'aspect de la substance ainsi obtenue diffère beaucoup des matières noires ou rouges décrites par les auteurs; cependant si on l'abandonne à elle-même en tube scellé, sa couleur devient plus foncée, sans cependant devenir noire. Mais ses propriétés sont encore plus différentes. Tandis que les corps noirs dont il a été parlé sont préparés vers 100° , le produit obtenu détone à cette température. Ce composé détone encore lorsqu'on laisse rentrer une trace d'air ou une goutte d'eau dans le tube qui le contient. Les produits dégagés pendant ces décompositions brusques sont à peu près les mêmes que lorsque la détonation est produite par l'action de la chaleur; l'air et l'eau semblent agir en portant une petite quantité de la matière à une température où toute la masse se décompose brusquement.

On peut cependant dissoudre le corps dans l'eau sans le faire détoner; pour cela, une fois le composé obtenu, on fait le vide

dans le tube pour enlever l'ammoniac qui l'emplissait sous la pression atmosphérique et, à l'aide d'un robinet soudé à l'appareil, on introduit un peu d'eau, de façon que celle-ci ne vienne pas toucher le corps ; elle agit seulement par sa vapeur. En quelques heures, le composé de potassium est entré en déliquescence sans qu'aucun gaz se soit dégagé ; sa couleur est rapidement devenue brune au contact de la vapeur d'eau ; à la fin la solution est jaune.

Jusqu'à présent on n'a pas obtenu avec le sodium de composé analogue à celui que Liebig a signalé pour le potassium.

Par le sodammonium, au contraire, on a pu obtenir facilement le composé $\text{Na}^2\text{C}^2\text{O}^2$, d'un blanc teinté de lilas, qui détone sous l'influence de petites quantités d'air ou d'eau ; une température de 90° suffit à produire son explosion. Lorsqu'on chauffe ce corps, sa couleur se fonce ; aucun gaz ne se dégage avant le moment de l'explosion. Un choc peut aussi le faire détoner ; si on a placé des boules de verre dans le tube, on détermine l'explosion de la matière et la rupture du tube en agitant vivement celui-ci.

La décomposition brusque de ce corps, sous l'influence de la chaleur, peut être représentée par la formule



Lorsqu'on fait tomber une goutte d'eau sur ce corps, tout le tube se remplit d'une flamme rouge au moment de la détonation. Il se dégage de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone, il se forme du carbonate de sodium et du carbone libre.

Comme pour le composé analogue du potassium, l'eau en agissant lentement à l'état de vapeur peut dissoudre ces corps sans explosion ; il devient rouge brique, puis rouge brun foncé, enfin noir violacé. Au bout de quelques jours, la matière est transformée en un liquide visqueux, rouge foncé, sans trace de matière insoluble et sans aucun dégagement de gaz.

P. A.

Sur la combinaison du bromure de bore avec les bromures de phosphore ; TARIBLÉ (*C. R.*, 1893, t. 116, p. 1521).— Le bromure de bore était préparé au moyen du bore amorphe, obtenu par l'action du magnésium sur l'anhydride borique. On fait passer sur ce bore sec, placé dans un tube de Bohême du brome pur et sec.

Le produit brut renferme toujours un excès de brome dont on peut le débarrasser, soit en le faisant passer sur une nouvelle quantité de bore, soit par distillation fractionnée. Une distillation

sur le mercure enlève les dernières traces de brome et l'on obtient ainsi un produit parfaitement pur.

Composé $\text{PBr}^3.\text{BoBr}^3$. — Lorsqu'on verse du bromure de bore sur du tribromure de phosphore placé dans un tube à essai, il se forme au contact des deux liquides une tranche horizontale de cristaux qui ne tarde pas à les séparer complètement. Par l'agitation, le tout se prend en une masse cristalline avec un dégagement de chaleur considérable.

Si le mélange est fait à molécules égales, on obtient un composé blanc cristallin, fondant vers 60° .

Pour obtenir un composé défini, on dissout séparément les deux bromures dans du sulfure de carbone pur et sec, on mélange les deux solutions et on distille la moitié du dissolvant. On laisse refroidir et on décante.

On obtient ainsi de beaux cristaux, tantôt d'aspect trapu, tantôt en belles aiguilles.

Le corps $\text{PBr}^3.\text{BoBr}^3$ se présente en très beaux cristaux incolores fondant vers 61° , solubles dans le sulfure de carbone et le chloroforme. Il fume à l'air humide et est très facilement décomposable par l'eau, avec formation d'acide borique, d'acide phosphoreux et d'acide bromhydrique.

Dans un courant d'hydrogène, il se sublime en se dissociant partiellement.

Sous l'influence d'un courant d'oxygène, il se produit, à la température ordinaire, une légère décomposition; mais si l'on élève la température, le corps s'enflamme au-dessous du rouge, en donnant naissance à de l'anhydride phosphorique, à de l'anhydride borique et à du brome.

Le soufre ne semble pas réagir au-dessous de la température de dissociation du composé.

Le chlore chasse le brome à la température ordinaire et donne naissance au composé $\text{PCl}^3.\text{BoCl}^3$.

Le brome, l'iode et les autres métalloïdes ne paraissent pas réagir sur le composé $\text{PBr}^3.\text{BoBr}^3$.

On n'a pas obtenu de combinaisons avec les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique.

Le gaz ammoniac pur et sec est absorbé avec dégagement de chaleur en fournissant un composé blanc cristallin.

Les composés organiques : carbures, éthers, alcools, acides, réagissent énergiquement sur ce composé.

On peut faire cristalliser ce corps dans un excès de l'un des constituants et on retrouve toujours la même composition. On peut

donc dire qu'à la température ordinaire PBr^3 et BoBr^3 ne forment que la seule combinaison stable : $\text{PBr}^3.\text{BoBr}^3$.

Composé $\text{PBr}^3.\text{BoBr}^3$. — Lorsqu'on verse une solution sulfocarbonique de BoBr^3 dans une solution sulfocarbonique de PBr^3 , il se forme un précipité cristallin, en même temps qu'il se produit un dégagement de chaleur notable.

Ce précipité, peu soluble à froid dans le sulfure de carbone, se dissout à chaud, et, par refroidissement, fournit de petits cristaux parfaitement blancs lorsqu'ils viennent d'être préparés. Peu de temps après sa préparation, même conservé en tube scellé, ce composé ne tarde pas à se colorer en jaune.

Ce corps fond à 140° en tube scellé chauffé à l'air, il commence à se volatiliser sans fondre vers 105° .

Le composé $\text{PBr}^3.\text{BoBr}^3$ est soluble surtout à chaud dans le sulfure de carbone.

Il fume à l'air et est décomposé par l'eau avec énergie.

L'hydrogène n'agit pas sur lui ; à chaud il se contente de l'entraîner par volatilisation.

Ce corps brûle au rouge dans l'oxygène. Le chlore se substitue au brome et donne le composé $\text{PbCl}^3.\text{BoCl}^3$. Cette réaction commence à froid et dégage beaucoup de chaleur.

Le gaz ammoniac est absorbé énergiquement et donne un composé blanc cristallin.

Mis à cristalliser dans l'un de ses constituants, ce corps a conservé sa composition.

P. A.

Chaleur de combustion du gaz de houille et sa relation avec le pouvoir éclairant ; Aguitton (*C. R.* 1893, t. 117, p. 56).

— On croit généralement que la quantité d'hydrocarbure contenue dans le gaz de houille et qui lui donne son pouvoir éclairant, n'a pas d'influence sur sa chaleur de combustion, celle-ci étant estimée à 5,500 calories par mètre cube.

Il n'en est pas ainsi, comme le prouvent les expériences suivantes dont le principe était : distiller une certaine quantité de houille, dans des conditions déterminées, pour obtenir un gaz d'une richesse donnée ; rechercher le pouvoir éclairant du gaz ainsi produit et en déterminer la chaleur de combustion.

Les gaz à grand pouvoir éclairant étaient donnés par les charbons dits *cannel* ; on les obtenait aussi en ne prenant que les premières parties de la distillation d'une bonne houille. La distillation poussée à fond, ou les fins de charge, donnaient, par contre, des gaz pauvres.

Le pouvoir éclairant était mesuré au moyen du photomètre réglementaire de Dumas et Regnault.

Pour déterminer la chaleur de combustion du gaz, on s'est servi de la bombe de M. Berthelot, modifiée et introduite dans les laboratoires industriels par M. Mahler [*Bull.* (3), t. 7, p. 141].

Des nombreuses expériences faites, il résulte que la chaleur de combustion de 1 mètre cube de gaz est donnée par la formule $C = I \times 352,6 + 2280$, dans laquelle I représente l'intensité en bougies décimales ($1/20$ de l'étalon de platine).

Cette formule n'est applicable que depuis $I = 5$ bougies jusqu'à $I = 15$ bougies.

Ces essais prouvent que la chaleur de combustion du gaz d'éclairage est intimement liée à son pouvoir éclairant.

Or, on sait qu'un gaz de houille se compose :

1° De gaz inertes : acide carbonique, azote ;

2° De gaz combustibles, mais non éclairants : hydrogène, oxyde de carbone, formène ;

3° De gaz combustibles et éclairants, désignés sous le nom général d'hydrocarbures lourds.

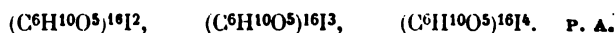
Étant démontré que le pouvoir éclairant et la chaleur de combustion sont intimement liés entre eux, on peut dire qu'un gaz de houille, dont on connaîtra exactement la chaleur de combustion, comme on peut le faire au moyen de la bombe, sera aussi bien défini, si ce n'est mieux, que par son pouvoir éclairant, qui varie suivant le bec employé et souvent même suivant l'expérimentateur.

D'un autre côté, le gaz n'est pas seulement employé à l'éclairage, et l'on sait que ses applications au chauffage ou à la force motrice sont de plus en plus nombreuses ; il serait donc plus rationnel de juger sa valeur au moyen d'un essai calorimétrique qui donne sa valeur, non seulement comme source de lumière, mais aussi comme source de chaleur et de force motrice. P. A.

De la fixation de l'iode par l'amidon ; G. ROUVIER (*C. R.*, 1893, t. 117, p. 281). — L'auteur a déjà décrit un composé ayant pour formule $(C_6H^{10}O_5)^8I$ [*Bull.* (3), t. 7, p. 272, 678]. D'autre part, Mylius avait obtenu par l'amidon et un excès d'iode, le composé $(C_6H^{10}O_5)^4I$.

Il existe un composé intermédiaire $(C_6H^{10}O_5)^{16}I^3$ qui se forme quand on ajoute à de l'amidon une quantité d'iode un peu supérieure à celle qui correspond à cette formule.

Ces différents composés forment la série :



BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU VENDREDI 22 DÉCEMBRE 1893.

Présidence de M. COMBES.

Le procès-verbal est adopté.

Sont présentés pour être membres résidents :

M. E. CHARABOT, 79 *bis*, rue Monge, présenté par MM. RIBAN et OTTO ;

M. DENYS COCHIN, 53, rue de Babylone, présenté par MM. FRIEDEL et SALET ;

M. LAVAUX, 1, place de la Sorbonne, présenté par MM. FRIEDEL et BÉHAL ;

M. PAUL RIVALS, agrégé de l'Université, 40, rue des Écoles, présenté par MM. BERTHELOT et ANDRÉ.

Sont présentés pour être membres non résidents :

M. KIENLEN, directeur de la Société française d'aluminium, à Gardanne (Bouches-du-Rhône) ;

M. L. DUISBERG, directeur des fabriques de matières colorantes, autrefois Bayer et C^{ie}, à Eberfeld, présenté par MM. NOELTING et COMBES.

M. CHABRIÉ dépose un pli cacheté.

Un généreux anonyme a fait don à la Société chimique des livres suivants :

Chimie de Lavoisier, 4 vol. in-4°, Imprimerie nationale ;

Chimie de Thénard, 5 vol., dernière édition ;

Chimie de Schützenberger, 2 vol., *Matières colorantes* ;

Chimie de Wochler, 1 vol. ;

Philosophie chimique de Dumas, 1 vol. ;

Supplément à la Chimie de Thomson, contenant notices rédigées par Ampère, Fresnel, etc., 1 vol. ;

Chimie de Berzélius, contenant analyse chimique et manipulations, 1 vol. ;

Eaux minérales de Vichy, 1 vol. de Bouquet ;
Polyèdres (Géométrie stéréographique), par Marie, 1 vol. ;
Gisements de Stassfurt, 1 brochure de Fuchs ;
Cristallographie de Muller et de Laurent, 1 vol. ;
Œuvres de Schœle, 1 vol.

M. LE PRÉSIDENT envoie les remerciements de la Société au généreux donateur.

M. LE PRÉSIDENT annonce qu'à l'occasion de la haute distinction accordée par la Société royale de Londres à MM. Le Bel et Van't Hoff, les deux télégrammes suivants ont été adressés à M. le bourgmestre d'Amsterdam et à M. Franchimont.

A M. le bourgmestre d'Amsterdam.

« Les chimistes français, réunis pour fêter la distinction accordée par la Société royale de Londres à MM. Van't Hoff et Le Bel, se font un plaisir d'adresser à M. le bourgmestre Vening Meinesz leurs félicitations pour la haute justice rendue à son illustre compatriote, M. Van't Hoff.

« Le Président de la Société chimique de Paris,

« A. COMBES. »

A M. Franchimont, professeur à l'Université de Leyde.

« Les savants français, réunis pour fêter Van't Hoff et Le Bel, ont porté un toast aux savants hollandais et ami Franchimont.

« Au nom de la Société chimique,

« GRIMAUD. »

M. le bourgmestre a répondu :

« Veuillez accepter remerciements pour félicitations adressées à l'occasion distinction accordée au professeur Van't Hoff. Gracieux télégramme lui sera communiqué.

« Bourgmestre Amsterdam,

« MEINESZ. »

M. Franchimont a répondu :

A M. le Président de la Société chimique de Paris.

« Monsieur,

« Votre télégramme, arrivé pendant une courte absence, ce qui m'a empêché de vous répondre pendant que vous étiez réunis à votre fête, m'a été très agréable.

« Les savants français, qui de tout temps ont marché à la tête de la science savent estimer les mérites de leurs confrères hollandais et j'ai été très flatté d'apprendre qu'un toast a été porté à mes compatriotes en général et non moins du titre d'ami que vous avez bien voulu me donner et que j'apprécie beaucoup. En vous offrant mes plus chaleureux remerciements, je vous prie, Monsieur, d'agréer mes meilleurs vœux pour les savants français, pour les membres de la Société chimique, mes amis.

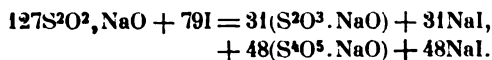
« A. P. N. FRANCHIMONT. »

M. MALBOT expose les recherches qui ont été faites sur la production de la mannite dans les liquides fermentés. Il fait l'analyse des hypothèses qui se sont succédées pour expliquer cette production de mannite, puis il rend compte de ses travaux et des conclusions nouvelles auxquelles il a été conduit.

M. MAUMENÉ communique son étude de l'acide S^4O^6 , formé dans l'action de l'acide sulfureux et de l'iode : 127 grammes d'iode et 127 grammes d'acide SO^2 liquide, enfermés dans un ballon épais, restent environ quatre ans sans présenter la moindre action. Après ce temps, SO^2 se colore et devient de plus en plus semblable à une teinture d'iode. Laisse plus d'un an encore, le liquide, neutralisé par le silicate de soude, donne un sel cristallisé dont l'analyse répond à $S^4.O^6NaO$. Les propriétés de ce sel sont indiquées dans le mémoire.

M. MAUMENÉ montre ensuite combien l'interprétation classique de la production de l'acide tétrasulféique (tétrathionique) S^4O^5 est inexacte.

Le disulfubate S^2O^3NaO (hyposulfite) donne d'abord avec l'iode



Si l'on fait avec soin ce mélange, qui correspond à

$$127 \times (\frac{8}{5}) = 203,2$$

de disulfubate cristallisé, on le voit, en trente-six heures à peu près, se décolorer. Neutralisé par NaO , il donne le mélange des deux sels indiqués.

L'acide S^2O^3 possède une grande puissance décolorante.

L'acide S^4O^5 se forme en seconde partie par l'action de

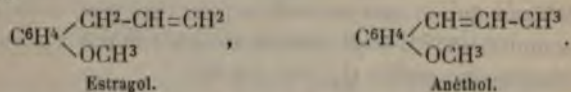


cette dernière neutralisée par l'iode.

M. WYROUBOFF croit pouvoir contredire la formule de l'hyposulfite donnée par M. Maumené. Il vient d'avoir l'occasion d'analyser ce sel et a trouvé $5H^2O$ exactement.

M. MAUMENÉ rappelle l'*infaillibilité* de sa loi et prie M. Wyrouboff de dessécher le disulfate par le moyen *seul précis* d'un grand poids de disulfate fondu et pulvérisé, comme M. Maumené le conseille depuis longtemps.

M. GRIMAUX fait connaître que l'essence d'estragon renferme un principe oxygéné, l'estragol, qui, par l'action de la potasse alcoolique, se convertit en anéthol. Il représente ces deux corps par les formules



M. TANRET a examiné les solutions de sublimé faites dans l'eau bouillie.

Il a constaté, contrairement aux assertions de M. Léo Vignon, que ces solutions sont inaltérables sous l'influence de l'air et de la lumière. En revanche la présence de vapeurs ammoniacales donne naissance à du chloramidure de mercure et certaines matières organiques peuvent donner à la longue naissance à un précipité formé de calomel.

M. le PRÉSIDENT annonce que la Société a reçu une invitation annonçant l'ouverture du Congrès des Sociétés savantes pour le 27 mars, à 2 heures précises.

Les membres de la Société chimique qui désirent y prendre part sont priés de se faire inscrire au secrétariat avant le 25 janvier.

M. COMBES présente un mémoire de M. Rosenstiehl intitulé : *De la nature des forces qui interviennent dans la teinture.*

La Bibliothèque a reçu :

Une étude de M. A. Gascard intitulée : *Contribution à l'étude des gommes laques des Indes et de Madagascar;*

Le *Recueil des travaux de la Société libre d'agriculture, sciences, arts et belles-lettres de l'Eure;*

La *Revue médico-pharmaceutique de Constantinople.*

SÉANCE DU VENDREDI 12 JANVIER 1894.

Présidence de M. COMBES.

Le procès-verbal, mis aux voix, est adopté.

Sont nommés membres résidents :

M. CHARABOT, 79 *bis*, rue Monge, Paris ;

M. DENYS COCHIN, 53, rue de Babylone, Paris ;

M. LAVAUX, 1, place de la Sorbonne, Paris ;

M. RIVALS, agrégé de l'Université, 40, rue des Écoles, Paris.

Sont nommés membres non résidents :

M. KIENLEN, directeur de la Société française d'aluminium, à Gardanne (Bouches-du-Rhône) ;

M. L. DUISBERG, directeur des fabriques de matières colorantes, autrefois Bayer et C^{ie}, à Eberfeld.

Sont proposés pour être membres résidents :

M. KNOERTZER, 29 *bis*, rue Monge, Paris, présenté par MM. FRIEDEL et BÉHAL ;

M. NIETZBERG, 68, boulevard Saint-Marcel, Paris, présenté par MM. FRIEDEL et BÉHAL ;

M. A. VERLEY, 108, boulevard Malesherbes, Paris, présenté par MM. FRIEDEL et BÉHAL.

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. GASCARD, professeur à l'École de médecine et de pharmacie, 14, rue Alsace-Lorraine, à Rouen, présenté par MM. JUNGFLAISCH et LÉGER ;

M. A. ROSSEL, professeur de chimie à l'Université de Berne (Suisse), présenté par MM. FRIEDEL et DE CLERMONT ;

M. VINCENT, 3, rue de Rome, à Nancy, présenté par MM. FRIEDEL et HALLER ;

M. SIMON, 3, rue de Rigny, à Nancy, présenté par MM. FRIEDEL et HALLER.

M. DE REY-PAILHADE a adressé, à la date du 4 janvier, un pli cacheté.

M. LE PRÉSIDENT annonce que le conseil a attribué *ex æquo* le prix Leblanc à MM. Bigot et Trillat ; il retrace en quelques mots les travaux remarquables des deux lauréats.

Il est présenté un certain nombre de mémoires :

M. Cazeneuve : *Sur le gallanol.*

M. Scheurer-Kestner : *Sur l'abrostol.*

M. Bouchardat : *Présence du camphène dans l'essence d'aspic.*

M. Oliviero : *Sur les carbures volatils de l'essence de valériane.*

M. Ilosvay de Pagy-Ilosva : *Sur le dosage de l'ammoniaque par le colorimètre.*

Il est procédé au renouvellement partiel du bureau et du conseil.

M. SCHEURER-KESTNER est nommé président pour 1894.

M. MOISSAN et M. WYROUBOFF sont nommés vice-présidents pour deux ans.

M. MAQUENNE est nommé vice-président pour un an.

M. BÉHAL est nommé secrétaire pour deux ans.

M. BIGOT est nommé vice-secrétaire pour deux ans.

Sont nommés membres du conseil :

MM. FRIEDEL, SCHUTZENBERGER, COMBES et HANRIOT.

Sont nommés membres du conseil non résidents :

MM. HALLER et BARBIER.

En conséquence, le bureau et le conseil sont ainsi constitués pour 1894 :

Président : M. SCHEURER-KESTNER.

Vice-présidents : MM. ENGEL, MAQUENNE, MOISSAN, WYROUBOFF.

Secrétaires : MM. BÉHAL et VERNEUIL.

Vice-secrétaires : MM. LINDET et BIGOT.

Trésorier : M. PETIT.

Archiviste : M. CLOEZ.

Membres du conseil : MM. GAUTIER, LAUTH, SUILLIOT, BÉCHAMP, LE BEL, ANDRÉ, TANRET, RIBAN, FRIEDEL, SCHUTZENBERGER, COMBES et HANRIOT.

Membres du conseil non résidents : MM. PÉCHINEY, BUISINE, HALLER et BARBIER.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 14. — Cryoscopie de l'hydrate $\text{SO}^4\text{H}^2.\text{H}^2\text{O}$;
par M. R. LESPIEAU.

On n'a encore fait l'étude cryoscopique que d'un nombre relativement assez restreint de dissolvants ; en outre, plusieurs d'entre eux ne sont appelés à servir que dans des cas tout spéciaux, par exemple l'acide hypôazotique étudié par M. Ramsay.

Parmi les corps qui dissolvent un grand nombre de substances, il en est qui offrent de telles difficultés qu'il faut, du moins provisoirement, renoncer à leur emploi. Je citerai la glycérine, dont la vitesse de cristallisation est par trop lente pour permettre des mesures cryoscopiques telles que nous les faisons actuellement.

L'acide sulfurique est, pour un certain nombre de corps, sinon le seul dissolvant connu, du moins le seul ayant une composition bien définie ; l'idée de l'utiliser devait donc venir naturellement à l'esprit ; mais l'emploi de l'acide décrit par M. Marignac offre au contraire quelques difficultés : il faudrait, par exemple, se mettre complètement à l'abri de l'humidité. Pour cette raison, je me suis adressé à l'acide sulfurique glacial $\text{SO}^4\text{H}^2.\text{H}^2\text{O}$.

Restait à savoir si une combinaison du genre de celles qu'on appelle moléculaires allait se comporter comme les autres au point de vue cryoscopique. La question ainsi soulevée n'a pas été, que je sache, examinée jusqu'ici. Ce n'est pas qu'il y ait, entre les combinaisons moléculaires et les autres, des différences essentielles, cependant les premières se font remarquer par une moins grande stabilité et il se pourrait, par exemple, qu'à l'état liquide, il y ait une dissociation partielle, surtout quand il y a quelque substance étrangère en dissolution. Néanmoins, il était à présumer que, dans le voisinage du point de congélation, le liquide a la même constitution que les cristaux.

J'ai donc préparé quelques kilogrammes d'acide glacial chimiquement pur. A l'aide de quelques cristallisations, j'ai élevé son point de fusion jusqu'à $8^{\circ},37$, point que je n'ai pu dépasser et qui appartenait aussi bien aux cristaux qu'à leur eau-mère. Toutefois, le zéro de mon thermomètre s'étant déplacé de $-0^{\circ},16$, le point de

fusion réel était donc de $8^{\circ},53$, nombre déjà indiqué par M. Pickering.

Ce liquide, placé dans l'appareil dont je me servais, s'hydratait peu : des mesures, faites à vingt-quatre heures d'intervalle, avec les mêmes solutions, n'ont pas varié de $4/100$ de degré. Je n'ai donc pas eu de corrections à faire de ce chef.

Je me suis servi de l'appareil à rotation décrit par M. Raoult. On éprouve quelques difficultés : la cristallisation est très longue ; 4 kilogrammes, additionnés d'un germe, abandonnés à une température qui n'a pas dépassé 5° , ont mis environ quarante-huit heures à se solidifier totalement. Aussi, dans l'appareil, le thermomètre qui, comme d'habitude, a été amené au-dessous du point de fusion, met-il beaucoup de temps à remonter au maximum à observer (cela tient peut-être à une certaine viscosité du liquide). Je me suis trouvé bien d'opérer en présence d'une masse assez considérable de cristaux qui, fortement brassés dans la masse, font cesser la surfusion un peu partout.

Si, comme d'habitude, on ne surfond que de quelques dixièmes de degré et qu'on ajoute un germe, même avec une agitation énergique, on ne voit se former que quelques cristaux qui grossissent et tombent au fond, on peut attendre jusqu'à vingt minutes l'arrêt de la marche ascendante du thermomètre. Il vaut beaucoup mieux surfondre franchement d'environ 2° ; l'addition d'un germe suivi d'une vive agitation provoque alors la formation d'une quantité notable de cristaux assez fins cette fois. La surfusion cesse plus rapidement et le thermomètre arrive assez vite à son maximum.

Il y a cependant un fait à noter : d'habitude on observe le thermomètre immédiatement après une vive agitation. Or, ici, l'agitation fait toujours baisser le thermomètre, même alors que l'enceinte n'est pas à une température très inférieure à celle observée dans l'éprouvette.

L'agitation terminée, le thermomètre remonte de quelques centièmes de degré, puis se fixe assez longtemps. Vient-on à remuer, il baisse de nouveau, mais, après arrêt, remonte au même point qu'avant. C'est l'invariabilité de ce point qui m'a poussé à le noter plutôt que celui obtenu immédiatement après agitation, lequel s'est montré légèrement variable.

La plupart de mes observations ont été faites avec un matériel insuffisant pour me permettre une grande précision ; pour quelques autres, M. Raoult a bien voulu mettre son installation à ma disposition ; ce sont celles qui ont le plus de poids.

Je me suis placé d'ailleurs uniquement au point de vue pratique : au point de vue de la détermination des poids moléculaires avec l'approximation usuelle. J'ai négligé, autant que possible, les petits abaissments pour lesquels les erreurs de lecture ont une influence trop considérable.

Mes observations sont présentées de la façon suivante : P indique le nombre de grammes du corps dissous dans 100 grammes d'hydrate, c la température de congélation, x l'abaissement du point de congélation correspondant à P ; y est le produit $\frac{Mx}{P}$, M étant le poids moléculaire du corps dissous. Si l'hydrate étudié se comporte à la façon habituelle, on doit avoir

$$y = ax + K.$$

K étant une constante indépendante de la nature du corps dissous, a une constante pour un même corps dissous.

De l'acide acétique très pur, donné par M. Raoult, m'a fourni les résultats suivants :

Acide acétique.

| P. | C. | x . | y . |
|-------|-------|-------|-------|
| 0,000 | 8°385 | 0°00 | " |
| 1,014 | 7,555 | 0,83 | 49.11 |
| 1,548 | 7,105 | 1,28 | 49.61 |
| 2,713 | 6,085 | 2,30 | 50.86 |
| 3,997 | 4,805 | 3,49 | 52.53 |

ce qui correspond sensiblement à

$$y = 1,2x + 48,1.$$

Des observations faites à Paris avec un acide moins pur, m'avaient donné un résultat analogue :

| P. | C. | x . | y . |
|--------|-------|-------|-------|
| 0,000 | 8°37 | 0°000 | " |
| 0,268 | 8,155 | 0,215 | 48.1 |
| 1,596 | 7,08 | 1,29 | 48.5 |
| 2,02 | 6,72 | 1,65 | 48.9 |
| 2,0909 | 6,54 | 1,83 | 47.22 |
| 2,77 | 6,13 | 2,24 | 48.5 |

De l'acide pyruvique cristallisé, presque pur, donné par M. Simon, s'est comporté comme les corps qui ne réagissent pas sur le dis-

solvant, y va en diminuant. Les observations ont été faites à Paris.

Acide pyruvique.

| P. | G. | x . | y . |
|--------|------|-------|-------|
| 0,000 | 8°37 | 0°00 | " |
| 0,439 | 8,13 | 0,24 | 48.1 |
| 0,8739 | 7,91 | 0,46 | 46.2 |
| 1,691 | 7,51 | 0,86 | 44.75 |
| 2,19 | 7,27 | 1.10 | 44.19 |
| 4,833 | 6,06 | 2,31 | 41.26 |

ce qui s'exprime assez exactement par

$$y = -2,7x + 47,5$$

Je me suis adressé alors à l'acide urique. On peut admettre la constante 48 et considérer ces mesures comme déterminant le poids moléculaire de l'acide urique, ce qui n'a pas été fait encore par des méthodes physiques. Mais comme la chimie pure ne permet pas de douter que ce poids ne soit égal à 168, je préfère considérer ces mesures comme une nouvelle détermination de la constante.

Acide urique.

| P. | x . | y . |
|---------|-------|-------|
| 0,7947 | 0,24 | 50.7 |
| 0,83187 | 0,25 | 50.4 |
| 1,244 | 0,39 | 52.6 |
| 1,341 | 0,43 | 53.8 |
| 1,636 | 0,54 | 55.3 |
| 1,6989 | 0,56 | 55.4 |
| 2,120 | 0,73 | 57.8 |
| 2,3595 | 0,83 | 59 |
| 2,374 | 0,84 | 59.4 |
| 3,28 | 1,25 | 64 |

soit à peu près

$$y = 13,3x + 48.$$

On voit qu'ici y va en croissant, comme il arrive quand le corps dissous se combine au dissolvant. (Les observations 2, 4, 5 ont été faites à Grenoble.)

De l'ensemble de ces mesures, on peut conclure qu'il existe une constante K et que sa valeur est égale à 48 ; c'est-à-dire qu'en se plaçant dans les conditions où je me suis placé, en adoptant ce nombre 48 et en faisant au moins deux mesures, de façon à déter-

miner la valeur de a , on trouvera le poids moléculaire de certains corps avec l'approximation habituelle par la formule ordinaire

$$\frac{Mx}{P} = ax + 48.$$

L'eau et l'acide sulfurique, comme on pouvait s'y attendre, se comportent tout autrement. Pour l'eau, par exemple, y va en croissant, mais pas linéairement, depuis 2 environ pour un abaissement de $0^{\circ},03$ jusqu'à 16 environ pour un abaissement de 2° .

La constante 48 est, je le répète, une constante pratique. Pour avoir la constante théorique, il faudrait faire quelques corrections : par exemple, comme on a produit beaucoup de cristaux, on a concentré la solution ; de ce chef, le nombre 48 est trop élevé. Néanmoins, sans faire des corrections qui ne me paraissent pas toutes connues d'une façon suffisante, on peut essayer de voir si la loi de M. Vant'Hoff s'applique. On sait que ce savant a démontré que l'on avait la relation

$$K = \frac{0,198 iT^2}{L},$$

où T est la température absolue et L la chaleur latente de fusion, i est un nombre constant souvent égal à l'unité.

$T = 8,53 + 273$. Pour L , on se trouve en présence de deux nombres, l'un 31,7, dû à M. Berthelot (*Méc. Chim.*, p. 423), l'autre 39,9, dû à M. Pickering (*Proceedings*, 1891). Si l'on suppose $i = 1$, la loi de M. Vant'Hoff fournit $K = 49,5$ avec la donnée de M. Berthelot, $K = 39,3$ avec celle de M. Pickering.

Le nombre cryoscopique trouvé se rapproche, on le voit, beaucoup plus de la valeur déduite des observations de M. Berthelot ; mais je ne saurais affirmer si les corrections à faire, augmenteraient ou diminueraient l'accord.

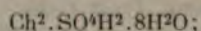
Il n'y a d'ailleurs pas à s'étonner de l'incertitude qui règne sur la valeur de la chaleur latente de fusion de l'hydrate et l'on ne saurait guère admettre, avec M. Pickering, que sa donnée est exacte à $1/160$ près. L'eau est, en effet, un corps que l'on a très pur en abondance liquide ou solide. Son étude offre beaucoup plus de facilités que celle de l'hydrate en question et, malgré les travaux de physiciens extrêmement habiles, on ne connaît sa chaleur latente de fusion qu'à $1/100$ près.

En résumé, on a ici un corps fondant dans son eau de cristallisation et se comportant, au point de vue cryoscopique, comme les dissolvants habituels, soit expérimentalement, soit théoriquement, c'est-à-dire obéissant aux lois de MM. Raoult et Vant'Hoff.

Je pense qu'il y a là une extension susceptible d'être généralisée et pouvant rendre des services dans des cas spéciaux.

Je rappellerai que si l'acide se combine au corps dissous, les observations n'en sont pas gênées, pourvu que l'on sache ce qui se passe.

J'ai, par exemple, dissous de la quinine ou du sulfate



supposant la formation du sulfate ChSO^4H^2 , j'ai considéré la solution comme formée par ce sulfate mélangé d'eau, dissous dans ce qui reste d'hydrate. Il ne restait qu'à appliquer la règle des mélanges, donnée par M. Raoult. L'effet de l'eau étant connu par des expériences précédentes et admettant la constante 48 pour le sulfate dissous, j'ai pu calculer le poids moléculaire de ce dernier.

Pour de faibles abaisséments, 0°2, par exemple, les résultats ont été très satisfaisants; mais je ne puis les garantir à cause du manque de pureté des corps employés. Pour des concentrations plus grandes, les résultats sont mauvais, ce qui peut s'interpréter en admettant l'inexactitude de la supposition faite sur les réactions effectuées.

N° 15. — Recherches sur l'action chimique exercée sur le vin par l'abristol (naphtylsulfate de calcium); par M. SCHEURER-KESTNER.

L'idée d'appliquer le naphtylsulfate de calcium au traitement des vins appartient à M. Ivar Bang.

Ce corps a été, sous le nom d'*asaprol*, l'objet d'une étude thérapeutique très complète de la part de MM. Dujardin-Beaumetz et Stackler (1), qui lui ont reconnu des propriétés antiseptiques précieuses et particulièrement énergiques. Sous le nom d'*abristol*, donné au même corps, de même constitution que l'*asaprol*, mais d'aspect un peu différent, on a récemment introduit chez les viticulteurs l'emploi du naphtylsulfate de calcium, destiné à clarifier le vin et à lui assurer une conservation parfaite, à l'empêcher en un mot de *tourner*.

Les expériences poursuivies depuis deux ans ont donné des résultats si favorables qu'on peut considérer l'abristol comme l'agent de conservation du vin par excellence et destiné peut-être à rem-

(1) DUJARDIN-BEAUMETZ et STACKLER, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*.

placer entièrement le plâtre, dont on a dû, quoique à regret, autoriser l'emploi jusqu'à concurrence de 2 grammes de sulfate de potassium par litre de vin. L'abrastol ne s'emploie qu'à la dose de quelques centigrammes, et cependant, bien mieux que le plâtre, il clarifie et conserve le vin avec ces doses si réduites.

L'absence de troubles cardiaques ou cérébraux pendant l'administration de l'asaprol, l'élimination de cet antiseptique par les urines, qui éloigne l'idée d'une accumulation dans l'organisme, permettent sans doute de conclure à l'emploi inoffensif de cette substance pour la conservation des vins ; 6 à 10 grammes par hectolitre de vin sont suffisants ; 6 grammes représentent une dose moyenne de ce qui peut être toléré par le corps humain en vingt-quatre heures et pendant longtemps sans que les observateurs lui aient reconnu aucun inconvénient ; on peut même, sans en éprouver davantage, élever la dose quotidienne au-dessus de 10 grammes, d'après des expériences qui se sont faites sous mes yeux.

Les remarquables propriétés de l'abrastol pour la conservation des vins l'ont fait adopter promptement ; mais des critiques, heureusement sans fondement, lui ont été adressées, et c'est pour y répondre que j'ai entrepris des expériences sur l'action chimique de ce corps sur le vin.

Il a été dit, notamment, que par sa décomposition au sein des liquides fermentés comme le vin, l'abrastol fournit de l'acide sulfurique libre, que son emploi est dangereux et ne saurait être toléré.

La composition seule du naphtylsulfate de calcium est de nature à éloigner l'idée de pareille décomposition chez les chimistes qui sont au courant des propriétés de corps analogues. Ce n'est que sous l'influence des acides énergiques, comme l'acide chlorhydrique, par exemple, que ce corps est décomposé en naphtol et acide sulfurique. En effet, une dissolution aqueuse concentrée de naphtylsulfate de calcium, additionnée d'acide chlorhydrique, se prend en masse au bout de peu d'instant, et le naphtol est régénéré. Mais en présence d'acides plus faibles et surtout en dissolutions étendues, aucune décomposition de ce genre ne se produit.

Les acides qui se trouvent dans le vin, l'acide tartrique et l'acide malique, ne provoquent pas cette décomposition au sein du vin ; ils s'emparent de la base et le sulfate de naphtyle devient libre ; mais il n'y a pas trace de décomposition du sulfate de naphtyle lui-même.

Avant d'étudier l'action de l'abrastol sur le vin lui-même, je l'ai soumis à l'action du bitartrate de potassium. 18^{gr},8 de crème de

tartre pure ont été dissous dans 1 litre d'eau distillée ; la liqueur s'est troublée par l'addition de 54 grammes (poids moléculaire) d'abristol ; il s'est formé du tartrate de calcium, dont une partie reste en solution en même temps que du naphtylsulfate de potassium et du sulfate de naphtyle.

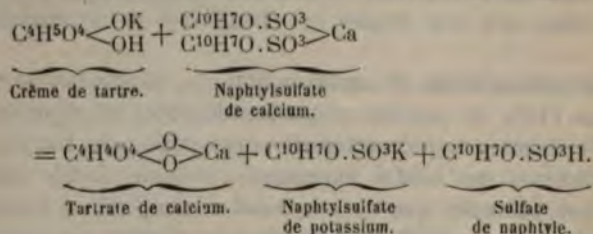
Ce corps peut, grâce à son caractère acide, être dosé volumétriquement à l'aide du tournesol ou du diphenyle-orange ; ce dernier indicateur n'indique que la moitié du sulfate de naphtyle. La solution, séparée du précipité de tartrate, ne précipite pas le chlorure de baryum ; il ne s'y trouve donc pas trace d'acide sulfurique libre.

On sépare les composés solubles en concentrant la liqueur au bain-marie et en traitant la solution concentrée par l'éther ou l'alcool, qui s'emparent du sulfate de naphtyle ; les sels potassiques restent comme résidu sous forme d'aiguilles (sulfonaphtylate de potassium) et de paillettes (crème de tartre en excès).

Le sulfate de naphtyle, dosé comme il est dit plus haut, après l'action de la crème de tartre, a donné :

| | |
|---|--------------------|
| Sulfate de naphtyle employé à l'état d'abristol | 22,4 ^{gr} |
| Sulfate de naphtyle retrouvé..... | 21,6 |

Ce résultat est de nature à démontrer que la substance n'est pas décomposée ; la réaction a lieu d'après l'équation suivante :



Expériences sur le vin.

Les expériences ont porté sur du vin rouge du Midi de la France, renfermant par litre 1^{gr},13 de crème de tartre.

Il a été additionné de 3 grammes d'abristol par litre ; donc d'une quantité au moins 30 fois plus considérable que celle nécessaire à la conservation du vin.

Acidité totale exprimée en acide sulfurique H²SO⁴ :

| | |
|--------------------------------------|---------------------|
| Avant l'addition de l'abristol | 4,312 ^{gr} |
| Après l'addition de l'abristol | 4,037 |

La différence du titre du vin pur et du vin *abristolé* provient de la saturation de l'acide tartrique par le calcium ; mais cette saturation n'est pas immédiate. Vingt-quatre heures après la première titration, un nouveau dosage a donné pour l'acidité totale 3^{gr},846, qui correspond à une double décomposition, incomplète encore, mais atteignant 2^{gr},66 d'abristol sur les 3 grammes de ce corps ajoutés au vin ; la double décomposition n'est pas immédiate, elle se produit progressivement.

On a opposé à l'emploi de l'abristol pour la clarification et la conservation du vin sa décomposition en naphtol et acide sulfurique libre. Cette objection repose sur une erreur ; il n'existe pas dans le vin de matière susceptible de transformer l'abristol, ou, ce qui revient au même, le sulfate de naphtyle en naphtol et acide sulfurique ; le sulfate de naphtyle, qui est le véritable agent de conservation, y subsiste intégralement.

Il suffirait, peut-être, de s'en tenir à la constatation qui a été faite plus haut, de la diminution du titre de l'acidité totale du vin par l'action de l'abristol ; mais pour faire disparaître le moindre doute sur ce point, j'ai entrepris les expériences suivantes :

I. *Essai sur le vin pur.* — 100 centimètres cubes évaporés à sec ; l'extract sec a été traité par l'éther. La dissolution étherée, évaporée par l'extract sec repris par l'eau, a légèrement coloré l'orange de di-phénylamine, mais n'a donné aucun trouble avec le chlorure de baryum.

Même essai sur le vin abristolé à 3 grammes par litre :

Mêmes réactions que pour le vin pur ; pas de trouble avec le chlorure de baryum.

II. *Essai sur le vin pur.* — A 20 centimètres cubes de vin pur, on a ajouté 10 milligrammes d'acide sulfurique monohydraté, soit un demi-millième, et on a opéré comme dans le premier essai. La dissolution aqueuse s'est troublée par le chlorure de baryum.

Par conséquent, la réaction est sensible à un demi-millième, et l'absence de réaction avec le vin abristolé prouve qu'il n'y a réellement aucune production d'acide sulfurique.

III. — La réaction est plus sensible lorsqu'on se sert d'un mélange d'alcool et d'éther au lieu d'éther pur. Dans ce cas, le liquide provenant du vin pur, additionné d'un demi-millième d'acide sulfurique, produit avec le chlorure de baryum un trouble considérable.

Le vin abristolé, dans les mêmes conditions, ne donne lieu à aucun trouble.

IV. *Dosage de l'acide sulfurique total dans les deux vins, pur et abrastolé.* — 500 centimètres cubes de vin pur ont été précipités par le chlorure de baryum. En laissant reposer le mélange pendant quelques jours, le sulfate de baryum se rassemble au fond du vase et on le lave par décantation d'abord, puis sur un filtre.

On a traité de la même manière 500 centimètres cubes de vin abrastolé.

Sulfate de baryum obtenu :

| | |
|----------------------------|----------------------|
| Avec le vin pur..... | 0 ^{gr} ,488 |
| Avec le vin abrastolé..... | 0,485 |

Le vin abrastolé ne renferme donc pas de traces d'acide sulfurique, contrairement à ce qui a été annoncé.

L'abrastol n'introduit dans le vin, en dehors du sulfate de naph-tyle qui est inoffensif, surtout dans les proportions employées, aucun élément nouveau. On sait que le plâtrage du vin, dont le but est de lui assurer une conservation plus complète, a pour effet de donner, par double décomposition avec la crème de tartre, du sulfate de potassium ; le plâtrage est autorisé par la loi jusqu'à concurrence de 2 grammes de sulfate de potassium par litre de vin. Il me semble que l'abrastol doit pouvoir remplacer avec avantage, au point de vue de l'hygiène, le plâtre dont on fait usage ; employé à la dose de 8 grammes par hectolitre, par exemple, il n'introduit dans le vin, à côté de quelques grammes de sulfate naphtylique par hectolitre, qu'une quantité de sulfate de calcium de 2^{gr},84 produisant 3^{gr},63 de sulfate de potassium, ou 0^{gr},0363 par litre au lieu des 2 grammes tolérés pour le plâtrage.

Un des avantages que présente, au point de vue de la surveillance, l'emploi de l'abrastol, c'est que la présence de ce corps est facile à décéler. D'après les recherches qui ont été entreprises au laboratoire municipal de Paris et publiées récemment par M. Sanglé-Ferrière (1), le procédé employé par l'auteur permet de décéler dans le vin la présence d'un quarante-millième d'abrastol, et la présence de ce corps ne nuit en rien au dosage du sulfate de potasse fait dans les conditions ordinaires, c'est-à-dire n'empêche nullement les constatations des autres substances introduites dans le vin.

De nouvelles expériences, faites depuis la rédaction de la note ci-dessus, ont démontré que l'emploi de l'abrastol est impossible chaque fois que le liquide à conserver est chargé de substances

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, novembre 1893.

azotées, à moins de neutraliser préalablement ces dernières par de fortes additions d'abrastol. Comme l'abrastol est très amer, son emploi devient impossible dès qu'il faut dépasser les quantités indiqués dans ma note. Il en est ainsi de la bière, par exemple, sur laquelle on a tenté l'emploi de l'abrastol; les expériences ont démontré qu'il faut ajouter au liquide des quantités telles de cet antiseptique, pour arriver à la conservation, que la bière devient inutilisable. Il en est de même du lait et de toutes les substances alimentaires solides ou liquides qui renferment plus d'azote que le vin.

Cette propriété de l'abrastol devient précieuse lorsqu'il s'agit du vin, car on n'a pas à craindre, en faisant usage de vin abrastolé, de voir d'autres quantités de cet antiseptique apportées dans l'organisme par d'autres substances, comme ce serait le cas pour le salicylate, notamment.

N° 16.— Sur l'action microbicide de la gallanilide ou gallanol, par M. P. CAZENEUVE

Nous ne croyons pas déplacé de donner dans ce journal une note résumée sur l'action microbicide de la gallanide ou *gallanol* aujourd'hui que les laboratoires de physiologie et de thérapeutique accordent à ce genre de recherches une importance croissante, si justifiée d'ailleurs, par d'heureuses applications.

En collaboration avec M. Nicolas, préparateur dans le laboratoire de mon collègue M. Arloing, nous avons expérimenté l'action de la gallanilide ou gallanol sur cinq microbes : le charbon, le staphylocoque doré, le bacille pyocyanique, le bacille d'Eberth et le bacille du colon.

Nous avons écarté de parti pris toute étude sur les modifications morphologiques de ces divers microbes, étude qui eût été très complexe. Nous nous sommes limités à rechercher l'influence de la gallanilide sur les propriétés végétatives et pathogènes.

Les essais ont été exécutés *in vitro* dans trois conditions avec la gallanilide : 1° à doses massives, 2° à doses faibles, 3° à doses très faibles.

Nous sommes arrivés aux conclusions suivantes :

1° La gallanilide en excès arrête complètement la vie des micro-organismes.

2° La gallanilide en solution faible à 1 p. 1000 diminue la végétabilité du charbon et du staphylocoque, arrête celle du bacille

d'Eberth, mais reste sans influence sur le pyocyanique et le bacille du colon.

3° La gallanilide en solution très faible à 1 p. 5000 n'arrête pas en tout la végétabilité des microorganismes mais, chose importante, anéantit presque complètement tout pouvoir pathogène. A plus forte raison cette dernière action se produit-elle avec la solution à 1 p. 1000.

M. le Dr G. Roux, agrégé à la Faculté, directeur du bureau d'hygiène de la ville de Lyon, a expérimenté la gallanilide, sur notre invitation, sur le microbe du choléra asiatique. Une première étude lui a démontré qu'un peu de poudre de gallanilide ou gallanol ajoutée au bouillon de culture non seulement empêche le développement, mais tue assez rapidement les bacilles cholériques. Ces recherches sont continuées.

La gallanilide empêche la fermentation putride dans les œufs, le sang; elle retarde la coagulation spontanée du lait tout comme l'acide salicylique.

Elle a une action très manifeste sur le ferment lactique à la dose de 0^{gr},50 par litre de lait.

De plus, la gallanilide n'est pas toxique, ingérée par le tube digestif; car à la dose de 5 grammes en poudre chez un adulte, elle ne détermine aucun effet physiologique visible. Son insolubilité dans l'eau explique parfaitement ce fait.

Injectée dans le sang en solution alcaline elle est toxique comme tous les agents réducteurs. (Expériences de Cl. Bernard sur le pyrogallol.)

N° 17. — Recherches sur les homologues de la gallanilide; préparation de la galloparatoluide, de son dérivé triacétylé et de quelques sels, par M. P. CAZENEUVE.

La préparation de la gallanilide par réaction de l'aniline sur le tannin (1) nous donnait à penser qu'en faisant intervenir les homologues de l'aniline, nous obtiendrions les homologues de la gallanilide par un dédoublement analogue du tannin de la noix de galle.

L'expérience nous a démontré, après diverses tentatives avec l'orthotoluidine, la méthylaniline, la diméthylaniline et les xylidines que la paratoluidine seule donne un dérivé par dédoublement régulier en opérant dans les mêmes conditions.

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 9, p. 847.

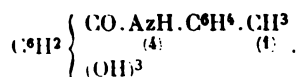
I. — On chauffe vers 150° pendant une heure environ 100 grammes de paratoluidine cristallisée et 100 grammes d'acide gallotannique. On traite ensuite par l'eau additionnée d'acide chlorhydrique. Il se forme un précipité qu'on essore et qu'on fait cristalliser plusieurs fois dans l'alcool aqueux. On obtient des paillettes cristallisées d'une grande blancheur fondant à 211° au lieu de 205°, point de fusion de la gallanilide; ce corps est très peu soluble dans l'eau froide, mais très soluble dans l'eau bouillante, comme l'acide gallique et la gallanilide. Il est soluble dans l'alcool et dans l'éther.

L'analyse élémentaire indique que ce corps correspond à la galloparatoluide et, d'après ses origines, à la galloparatoluide.

Nous avons obtenu les chiffres suivants calculés en centièmes, avec le produit séché à 100° :

| | Trouvé. | Calculé
pour C ¹⁶ H ¹² AzO ⁴ . |
|---------|---------|--|
| C..... | 64.69 | 64.86 |
| H..... | 5.34 | 5.01 |
| Az..... | 5.43 | 5.40 |

En nous basant sur la constitution de la gallanilide, la galloparatoluide doit avoir pour formule de constitution



Ce corps cristallise dans l'eau ou l'alcool aqueux avec deux molécules d'eau tout comme la gallanilide; il les perd à 100°, en prenant l'aspect terne de brillant qu'il était.

Sous l'influence de l'acide chlorhydrique à 150°, en tube scellé, la galloparatoluide se dédouble en acide gallique et paratoluide. Les alcalis à l'ébullition ne paraissent pas saponifier le corps. Il se produit une oxydation au contact de l'air comme avec la gallanilide et le liquide brunit fortement.

La galloparatoluide bouillie avec l'anhydride acétique donne rapidement un dérivé triacétylé qu'on précipite par l'eau et qu'on fait cristalliser au sein de l'alcool. Le dosage d'azote nous a donné en centièmes :

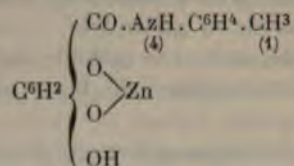
| | Trouvé. | Calculé pour
C ¹⁶ H ¹⁰ (C ² H ³ O) ³ AzO ⁴ . |
|---------|---------|---|
| Az..... | 3.70 | 3.63 |

Ce dérivé acétylé se présente sous forme de petites aiguilles d'une grande blancheur qui ne fondent pas sans décomposition, qui sont

insolubles dans l'eau, mais solubles dans l'alcool. Il n'a plus d'action sur le perchlorure de fer.

La galloparatoluide colore en bleu le perchlorure de fer.

Une solution bouillante de galloparatoluide traitée par l'acétate de zinc donne un précipité blanc insoluble dans l'eau, correspondant à la formule



L'analyse a donné en centièmes :

| | Trouvé. | Théorie. |
|---------|---------|----------|
| Zn..... | 20.48 | 20.18 |

Nous n'avons pas cherché à préparer les autres composés zinciques décrits par nous pour la gallanilide (1); mais ils doivent se former suivant toute probabilité.

Les acétates de plomb donnent également un précipité insoluble avec une solution bouillante de gallotoluide, composé analogue au composé zincique, c'est-à-dire un dérivé monoplombique. L'eau de baryte et l'eau de chaux donnent des précipités analogues qui verdissent à l'air et s'altèrent. Comme avec la gallanilide les acétates mercurique et cuprique sont réduits.

II. — Nous avons chauffé 100 grammes d'orthotoluidine parfaitement rectifiée avec 400 grammes de tannin pour obtenir le dérivé *ortho*. Une série d'essais ont été exécutés méthodiquement à des températures variant progressivement de dix en dix degrés depuis 110° jusqu'à 170°. Le produit de la réaction de couleur rouge-brun, analogue à celui obtenu avec l'aniline et la paratoluidine, a été traité par l'eau additionnée de quantités convenables d'acide chlorhydrique pour saturer l'excès d'orthotoluidine.

Nous avons obtenu une solution complètement transparente sans aucun précipité malgré l'intervention du froid quelles que soient les conditions dans lesquelles nous nous sommes placés. Par concentration nous n'avons obtenu aucune cristallisation ou précipité.

Est-ce à dire qu'il ne se forme pas une galloorthotoluide? A moins que ce dérivé soit très soluble dans l'eau, différant à ce point de vue de la gallanilide et de la galloparatoluide, et que nous n'ayons

(1) *Loc. cit.*

pas trouvé le procédé de séparation, nous sommes en droit de supposer que le dérivé ortho ne se produit pas.

La méthylaniline aussi bien que la diméthylaniline, expérimentées dans des conditions variées comme proportions vis-à-vis du tannin ou comme température de réaction, n'ont pas donné de résultats plus heureux. La xylidine dite pure du commerce qui est un mélange d'isomères donne également un résultat négatif avec le tannin. Nous n'avons pas étudié à ce point de vue la métatoluidine que nous n'avions pas en mains.

Ces faits ne sont pas pour nous étonner. La position des groupements en série aromatique influe considérablement sur les propriétés des corps.

N° 18. — Sur des matières colorantes oxindophénoliques dérivées de la gallanilide et de la galloparatoluide; par M. P. CAZENEUVE.

Depuis quelques années déjà MM. Durand et Huguenin préparent une matière colorante qu'ils appellent le *bleu gallique* ou *indigo du tannin*, et qui provient de l'action de la nitrosodiméthylaniline sur le produit cristallisé résultant de l'action de l'aniline sur le tannin, lequel produit est l'anilide de l'acide gallique, comme nous l'avons précédemment démontré (1).

I. — Dans un brevet en date du 27 juillet 1887, ces industriels décrivent la préparation de ce bleu gallique de la façon suivante :

On chauffe parties égales de chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline et du produit de condensation du tannin avec l'aniline, au sein de 10 parties d'alcool ou d'autres solvants comme l'acide acétique ou l'eau. On fait bouillir plusieurs heures jusqu'à ce que le dérivé nitrosé ait disparu. On recueille sur un filtre une matière colorante brillante, vert olive, qu'on lave à l'alcool froid. Cette matière est insoluble dans l'eau et les alcalins, ce qui la distingue de la *gallocyanine* et du *prune*.

Elle est à peine dissoute par les acides dilués avec une couleur rouge. L'acide sulfurique concentré la dissout avec une coloration bleu-violet; par addition d'eau, il se forme un précipité violet foncé.

On peut faire cristalliser la matière insoluble vert olive dans l'aniline; on obtient un produit d'un reflet cuivré qui donne une solution rouge cerise avec l'acide sulfurique concentré.

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 9-10, p. 847.

Pour obtenir le corps soluble dans l'eau, c'est-à-dire le bleu gallique soluble, utilisable en teinture, il faut chauffer pendant quelque temps 5 parties du précipité vert olive ci-dessus avec 20 parties d'alcool et 20 parties d'une solution (40 0/0) de bisulfite de soude. La matière se sulfoconjugue : on a d'abord un mélange brunâtre qui se transforme peu à peu en une pâte vert clair cristalline qu'on dilue dans l'eau et que l'on conserve en pâte pour l'usage en teinture.

On peut encore sulfoconjuguer par l'acide sulfurique fumant à 24 0/0.

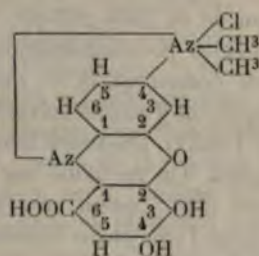
Le sel ammonique, sous forme de pâte d'un beau bleu, est très utilisé en teinture.

Nous avons analysé le sulfoconjugué sodique que nous avons purifié à l'aide de l'alcool.

Nous avons obtenu en centièmes pour le soufre et l'azote :

| | Trouvé. | Calculé
pour $C^{11}H^{17}Az^3O^4.Cl$
SO^3Na |
|---------|---------|--|
| S..... | 5.90 | 6.22 |
| Az..... | 8.29 | 8.17 |

La *gallocyanine*, obtenue en faisant réagir l'acide gallique sur le chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline, est regardée aujourd'hui comme un oxindophénol de la formule de constitution suivante :



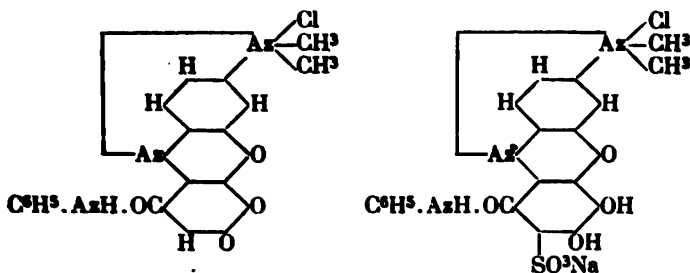
Le *prune* est l'éther méthylique dans le groupe carboxyle, soit $CO.O(CH^3)$.

Le *bleu gallique* ou *indigo du tannin*, dérivé de la gallanilide, se différencie par le groupe anilide $CO.AzH.C^6H^5$ à la place du groupe éther $CO.O(CH^3)$, et enfin par la sulfoconjugaison.

Ces corps constituent une série dont chaque terme résulte d'une réaction similaire et parallèle en quelque sorte.

Suivant nous, le corps vert olive, d'abord formé, qui est insoluble dans l'eau et les alcalis, résultant de l'action de la nitroso-

méthylaniline sur la gallanilide est un corps quinonique comme les indophénols. Sous l'influence du bisulfite de soude, les deux quinoniques s'hydrogénisent. Les deux termes de la réaction ont successivement :



II. — Nous avons opéré la même réaction avec la galloparatoluide précédemment décrite. La transformation est absolument identique. Nous avons obtenu un premier corps insoluble dans les alcalis, d'aspect vert olive, rappelant le produit de la gallanilide. Avec le bisulfite, dans les mêmes conditions, nous avons sulfoconjugué le produit, puis formé des sels de sodium, d'ammonium, qui ne se différencient pas sensiblement comme teinte du *bleu gallique*.

Nous n'avons pas analysé le corps sulfoconjugué ou celui qui le précède. Sans aucun doute, cette nouvelle matière colorante se différencie simplement du bleu gallique par le groupe dérivé de la galloparatoluide CO.AzH.C⁶H₄.CH₃.

N° 49. — Sur la formation de la mannite dans les vins; par MM. H. et A. MALBOT.

I. — *Historique des observations relatives à la présence de la mannite dans les liquides fermentés.*

Le premier exemple d'un *liquide* fermenté renfermant de la mannite, remonte à 1807 (1). C'est Vauquelin qui observa la présence d'un corps capable de cristalliser en aiguilles, dans un jus d'oignon qu'il avait abandonné à la fermentation. Chevreul montra plus tard que ces cristaux étaient de la mannite.

Parmi les *boissons* fermentées, le cidre est la première, dans laquelle on ait trouvé couramment de la mannite.

En 1891, M. Carles signala de la mannite dans les vins de

(1) *Annales de chim. et de phys.*, t. 65, p. 161.

figues, et il crut pouvoir donner la mannite comme la caractéristique des vins de figues (1).

Comme on le voit, cette caractéristique était d'avance battue en brèche par les observations faites sur le jus d'oignon et sur le cidre.

D'ailleurs divers chimistes ont obtenu du vin de figues fraîches, exempt de mannite, et sans avoir eu recours à l'emploi de l'acide tartrique, pendant la fermentation.

D'autre part, M. Blarez a obtenu des vins très mannités avec du raisin authentique et en parfait état, au moment de la vendange, aux environs de Bordeaux (2).

Seulement dans les vins mannités étudiés par M. Blarez, la mannite était accompagnée d'une forte proportion d'acides, ce qui était aussi d'ailleurs le cas de l'expérience de Vauquelin sur le jus d'oignon.

M. Roos (3) et M. Jégou observèrent également la présence de la mannite avec un excès d'acides, dans des vins naturels, mais tournés.

D'autre part, on a signalé, dans le Château-Yquem, la présence d'un peu de mannite, sans excès d'acides, et nous avons fait la même observation sur d'excellents vins que nous avons vu faire et même sur un vin — excellent aussi — qui présentait toute l'authenticité désirable, puisque nous l'avions fait nous-mêmes, pour nos expériences, au laboratoire.

Il y a donc, aussi bien au point de vue chimique qu'au point de vue œnologique, deux cas à distinguer, pour les vins mannités :

1^{er} cas. Le vin est mannité, sans être tourné;

2^e cas. Le vin est mannité et tourné.

Dans le premier cas, le vin peut être excellent, et, s'il ne renferme plus de glucose, il est très facile de le conserver. C'est le cas du vin que nous avons fait, pour nos expériences au laboratoire.

Dans le second cas, le vin est mauvais et malsain, mais c'est à cause des acides de la tourne et non à cause de la mannite.

La mannite ne peut pas servir de caractéristique : elle n'est pas plus une caractéristique de maladie qu'elle n'était une caractéristique de falsification.

(1) *Comptes rendus*, 13 avril 1891.

(2) *Journal de pharm. et de chim.*, 1^{er} mars 1893.

(3) *Ibid.*, 15 avril 1893.

C'est un élément de plus, dont la chimie, comme l'œnologie, doit tenir compte dans les liquides fermentés.

A côté de la mannite se place d'ailleurs la sorbite, que M. Vincent et M. Delachanal ont trouvée normalement dans les cidres (1).
(A suivre.)

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur un produit d'oxydation incomplète de l'aluminium ;
FÉNÉCHON (C. R., 1893, t. 117, p. 328). — Soumis à l'action du dard d'un chalumeau oxydrique à faible débit d'oxygène, l'aluminium s'oxyde avec une vive incandescence et se transforme en une matière d'aspect gris noirâtre, dans laquelle le rapport du poids de l'oxygène au poids de l'aluminium a une valeur voisine de 0,6 et, par conséquent, fort différente de la valeur 0,888, caractéristique de l'alumine.

On peut interpréter ce résultat, en supposant que la matière obtenue est formée soit d'un mélange d'aluminium et d'alumine, soit d'un oxyde ayant une composition représentée par la formule

$$\text{AlO}\left(\frac{\text{Al}}{\text{O}} = \frac{8}{13,5} = 0,592\right),$$

cet oxyde étant mêlé à des traces d'aluminium libre et d'alumine ; soit enfin d'un oxyde de composition voisine, mais un peu différente de celle qui correspondrait au rapport 0,592, cet oxyde étant mêlé à une certaine quantité d'aluminium épargné par la combustion et aussi à une certaine quantité d'alumine.

Pour décider entre ces trois hypothèses, on a traité la matière par l'acide chlorhydrique. Il se dégage de l'hydrogène et il se dissout du chlorure d'aluminium ; il reste un résidu insoluble.

(1) MM. Vincent et Delachanal ont trouvé de la sorbite dans les fruits mêmes de la plupart des rosacées : dans les pommes, les poires, les nèfles, les cerises, les prunes mirabelles, les pruneaux, les pêches, les abricots (C. R., 1889, p. 354 et 676). Leurs travaux sont antérieurs à la note de M. Carles sur la caractéristique du vin de figue, qui date du 13 avril 1891.

Opérant sur une masse M de matière, on a déterminé la quantité H d'hydrogène dégagée, la quantité A d'aluminium fournie par le chlorure d'aluminium de la liqueur, et enfin la masse R du résidu insoluble. La différence $M - R$ donnait la quantité X de matière attaquée.

Voici, par exemple, le résultat moyen d'une série d'expériences :

| M. | H. | A. | R. | X. | $\frac{H}{X}$. | $\frac{A}{X}$. |
|-------------|--------|-------|-------|-------|-----------------|-----------------|
| 1370,8..... | 21,842 | 545,8 | 999,2 | 371,6 | 0,0587 | 1,469 |

On voit que la matière X , enlevée à M par l'acide chlorhydrique ne saurait être de l'aluminium, car, dans cette hypothèse, on eût dû recueillir 41,28 d'hydrogène.

Les rapports $\frac{H}{X} = 0,0587$ et $\frac{A}{X} = 1,469$ différant respectivement très peu des rapports $\frac{H^2}{Al^2O} = \frac{2}{35} = 0,057$ et $\frac{Al^2O^3}{Al^2O} = \frac{51}{35} = 1,457$, il semble que la matière X aurait une composition très voisine de celle d'un oxyde d'aluminium représenté par la formule Al^2O . D'après le sens dans lequel les rapports trouvés diffèrent des rapports théoriques, cette matière serait formée de l'oxyde Al^2O mêlé à une petite quantité d'aluminium libre. Et, en effet, en déterminant la composition d'un mélange d'oxyde Al^2O et d'aluminium capable de fournir les quantités H et A d'hydrogène et d'alumine recueillies, on trouve un poids x d'oxyde Al^2O et un poids y d'aluminium, tels que $x + y = X$.

La quantité d'oxygène contenue dans le résidu insoluble peut se déduire très approximativement de pesées faites avant et après la combustion, en tenant compte de l'oxygène contenu dans la matière X . On trouve ainsi, pour le rapport du poids de l'oxygène au poids de l'aluminium dans le résidu, le nombre 0,479, c'est-à-dire le rapport caractéristique de l'alumine. D'ailleurs ce résidu a une densité 4,01; il se dissout intégralement dans le bisulfate de potasse au rouge, et la dissolution aqueuse de la frite obtenue donne un précipité d'alumine de poids égal au poids du résidu employé.

Le poids de l'oxyde de Al^2O contenu dans la matière X est au poids du résidu dans le rapport $0,33 = \frac{Al^2O}{2Al^2O^3}$. On est donc amené pour interpréter tous les faits qui précèdent, à énoncer la proposition suivante.

De la combustion ménagée de l'aluminium, effectuée au chalu-

meau oxydrique, résulte une matière grise qui, à côté de petites quantités d'aluminium libre et d'alumine, serait constituée par un *nouvel oxyde d'aluminium* auquel son mode d'attaque par l'acide chlorhydrique assignerait la composition représentée par la formule $\text{Al}^{\text{O}}\text{O}^7 = \text{Al}^{\text{O}}\text{O} \cdot 3\text{Al}^{\text{O}}\text{O}^3$.

P. A.

Sur la reproduction de la leucite et d'un fluoaluminate de potassium; A. DUBOIN (*C. R.*, t. 114, p. 1361). — En projetant dans du fluorhydrate de potassium en fusion de l'alumine, puis de la silice (ou du fluosilicate de potassium), maintenant la masse en fusion quelque temps, puis laissant refroidir lentement, l'auteur a obtenu de beaux cristaux de *leucite* $\text{K}^{\text{O}} \cdot \text{Al}^{\text{O}}\text{O}^3\text{SiO}^3$ en trapézoïdes π^2 , et en *fluoaluminate de potassium* $6\text{KF}^1 \cdot \text{Al}^{\text{O}}\text{F}^1$, c'est-à-dire le sel potassique correspondant à la *cryolithe*. Ce sel se présente en prismes allongés terminés par un pointement à 45° ; il est un peu soluble dans l'eau bouillante, soluble dans un bain de potasse moyennement concentrée et chaude. C'est cette propriété qui a permis d'isoler la leucite à l'état de pureté. Cette même cryolithe potassique s'obtient encore sans mélange d'autres produits, lorsqu'on fond du fluorhydrate de potassium avec l'alumine seule.

L. B.

Reproduction de la néphéline purement potassique; A. DUBOIN (*C. R.*, t. 115, p. 56). — Si l'on prolonge pendant quinze heures la fusion au rouge vif d'un mélange de fluorhydrate de potassium avec de la silice et de l'alumine (voir la note précédente), on obtient un *orthosilicate-alumino-potassique*, $\text{K}^{\text{O}} \text{Al}^{\text{O}}\text{O}^3 \cdot 2\text{SiO}^3$, c'est-à-dire une *néphéline potassique*. Ce sel cristallise en prismes orthorhombiques mg^1p , avec $\text{mm} = 97^\circ$, souvent groupés trois par trois.

L. B.

Sur la reproduction du grenat mélanite et du sphène; L. MICHEL (*C. R.*, t. 115, p. 830). — En chauffant dans un creuset de graphite vers 1200° pendant cinq heures un mélange de 10 parties de fer titané, 10 parties de sulfure de calcium, 8 parties de silice et 2 parties de charbon, l'auteur a obtenu du *grenat mélanite* en dodécaèdres rhomboïdaux atteignant 5 millimètres, du *sphène* en prismes allongés atteignant 4 millimètres de long, ainsi que du *sous-sulfate de fer* Fe^4S^3 en petits globules à surface hérissée de pointes cristallines.

L. B.

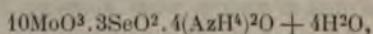
Sur la reproduction du rutile; L. MICHEL (*C. R.*, t. 115, p. 1020). — Si l'on chauffe de même à 1200° dans un creuset de

graphite un mélange de 1 partie de fer titané avec 2 parties de pyrite, on trouve, après refroidissement, une masse cristalline à texture lamelleuse, jaune de bronze, constituée par de la *pyrrhotine* $\text{Fe}^{\text{S}}\text{S}^{\text{S}}$; cette masse est creusée de vacuoles tapissées par des cristaux aciculaires *mh*⁴ de *rutile*.

L. B.

Sur les combinaisons de l'acide sélénieux avec les molybdates et sur l'acide molybdosélénieux; E. PÉCHARD (*C. R.*, 1893, t. 117, p. 104). L'acide sélénieux se combine aux molybdates alcalins comme le fait l'acide sulfureux, ainsi que l'auteur l'a montré dans un mémoire précédent.

Molybdosélénite d'ammonium. — Une dissolution chaude de molybdate ordinaire d'ammonium, à laquelle on ajoute un poids d'acide sélénieux égal au quart de celui du molybdate, laisse déposer par refroidissement une masse cristalline, formée par de longues aiguilles réunies en houppes soyeuses. Ce sel ammoniacal contient de l'acide molybdique et de l'acide sélénieux, et sa composition peut être représentée par la formule



ainsi qu'il résulte des analyses.

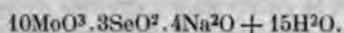
Ce sel est beaucoup plus soluble dans l'eau à chaud qu'à froid; il est insoluble dans l'alcool qui le précipite en fines aiguilles. La chaleur le décompose en dégageant de l'eau, de l'ammoniaque et de l'acide sélénieux. L'acide chlorhydrique mélangé à une dissolution froide du sel donne un précipité gélatineux, jaunâtre, formé par un molybdosélénite acide d'ammonium; ce précipité, insoluble dans l'eau, se dissout dans un excès d'acide; mais alors le sel est décomposé, et l'éther lui enlève, en effet, tout l'acide molybdique en formant la combinaison de la chlorhydrine molybdique avec l'éther, décrite au *Bulletin* (3^e série, t. 7, p. 207); l'acide sélénieux reste dans la liqueur aqueuse.

Molybdosélénite de potassium. — Un mélange d'acide molybdique et de carbonate de potassium, correspondant à la formation d'un molybdate ordinaire, est additionné d'un poids convenable d'acide sélénieux. Le molybdate, peu soluble dans l'eau, se dissout très facilement dans la liqueur acide et chaude et abandonne par refroidissement le molybdosélénite de potassium. Ce sel cristallise en tables hexagonales incolores, dont la composition correspond à la formule $10\text{MoO}^3.3\text{SeO}^2.4\text{K}^2\text{O} + 5\text{H}^2\text{O}$.

Ce sel de potassium est plus soluble dans l'eau que le composé correspondant d'ammonium; il est peu soluble dans l'alcool.

Chauffé à 440°, il se détruit en abandonnant de l'eau et de l'acide sélénieux. Si l'on veut enlever la totalité de cet acide, il est nécessaire de chauffer jusqu'à la fusion du molybdate de potassium qui reste dans le creuset où s'opère la calcination. Le molybdosélénite de potassium peut se combiner avec le sel ammoniacal précédemment décrit, pour donner un sel double ayant pour formule $10\text{MoO}_3 \cdot 3\text{SeO}_2 \cdot 4(\text{AzH}_4\text{K})\text{O} + 5\text{H}_2\text{O}$. Ce dernier, qui ressemble par son aspect au sel de potassium, peut s'obtenir plus simplement en mélangeant deux dissolutions chaudes de molybdosélénite d'ammonium et de chlorure de potassium. Par refroidissement, le sel double se dépose.

Molybdosélénite de sodium. — Un mélange de molybdate acide de sodium et d'acide sélénieux, évaporé dans le vide sec, donne une liqueur sirupeuse sursaturée, qui se prend en une masse cristalline formée de fines aiguilles, quand on frotte les parois du cristalliseur avec une baguette de verre. Ces cristaux ne peuvent être séparés du liquide qui les baigne, mais si l'on reprend la masse par l'eau, on obtient une dissolution limpide qui, soumise de nouveau à l'évaporation, laisse déposer des cristaux octaédriques, très efflorescents, d'un molybdosélénite de sodium analogue au molybdosulfite déjà décrit et qui a pour formule



Ce sel est très soluble dans l'eau, et l'alcool le précipite en petits cristaux incolores. A 110°, il perd son eau de cristallisation, et, au-dessous du rouge, il laisse dégager de l'acide sélénieux qui s'échappe de la masse fondue du molybdate de sodium.

Les cristaux de molybdosélénite de sodium, abandonnés dans un flacon, prennent une coloration bleue due à une réduction superficielle.

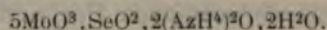
Molybdosélénite de baryum. — Ce sel s'obtient en décomposant l'un des sels précédents par le chlorure de baryum. Les dissolutions chaudes des deux sels, étant mélangées, laissent déposer par refroidissement de fines aiguilles de molybdosélénite de baryum contenant trois molécules d'eau. Ce sel est soluble dans l'eau chaude et dans l'acide chlorhydrique, mais un excès de cet acide le décompose comme le sel ammoniacal.

Les molybdosélénites alcalins donnent avec les sels des métaux lourds des précipités amorphes jaunâtres, comme le sel mercurieux et le sel d'argent. Le sel de plomb est blanc et insoluble dans l'eau, même à chaud.

Acide molybdosélénieux. — En décomposant le molybdosélénite

de baryum par la quantité nécessaire d'acide sulfurique, on obtient une liqueur jaune qui donne, par filtration et concentration, une masse incristallisable.

Outre les composés décrits, il en existe d'autres contenant moins d'acide molybdique. Si, en effet, dans la préparation du sel ammoniacal, on n'ajoute au molybdate d'ammonium que la moitié de l'acide sélénieux nécessaire à la formation de molybdosélénite d'ammonium, on voit se déposer, même à chaud, une poudre blanche, cristalline, d'un sel ayant pour formule



P. A.

Sur les iodosulfures d'arsenic et d'antimoine; L. OUVRARD (*C. R.* 1893, t. 117, p. 107). — R. Schneider a déjà obtenu les corps AsSI et $\text{As}^2\text{S}^3\text{I}^4$, en faisant réagir l'iode sur le réalgar et l'orpiment.

L'auteur a fait agir l'acide sulfhydrique sur l'iodure d'arsenic.

A froid, l'hydrogène sulfuré sec ne réagit pas sur l'iodure d'arsenic. Mais si l'on chauffe vers 200° , une partie de l'iodure d'arsenic se volatilise lentement et est entraînée par le courant gazeux, tandis qu'une autre partie est attaquée et transformée en iodosulfure cristallisé, qui reste à la partie inférieure du ballon où se fait la réaction. Le produit obtenu, moins soluble dans le sulfure de carbone que l'iodure, répond à la formule $\text{As}^4\text{S}^5\text{I}^2$ ou $\text{As}^2\text{S}^3, 2\text{AsSI}$.

L'analyse de ce composé a été conduite comme celle des chlorosulfures décrits précédemment, par attaque en tube scellé par l'acide nitrique et le nitrate d'argent.

On peut obtenir un autre iodosulfure de formule As^2SI^4 , en faisant réagir l'iodure d'arsenic sur le sulfure : en effet, si l'on maintient fondu pendant longtemps, à l'abri de l'air, un mélange de sulfure d'arsenic avec un excès d'iodure, on obtient, après refroidissement, une masse, entièrement soluble dans le sulfure de carbone, et qui, par cristallisations successives dans ce dissolvant, abandonne d'abord de l'iodure d'arsenic, puis de petits cristaux aiguillés de l'iodosulfure As^2SI .

Si l'on emploie, au contraire, un excès de sulfure d'arsenic, on obtient l'iodosulfure AsSI décrit par Schneider.

Il est à remarquer qu'il est nécessaire de prolonger l'action de la chaleur pendant un temps suffisant, sans cela la combinaison est incomplète.

L'action de l'iode sur le sulfure d'antimoine a été étudiée par MM. Henry et Garot et R. Schneider.

Avec parties égales d'iode et de sulfure d'antimoine récemment précipité, on obtient le composé de Schneider SbSI .

En prenant deux parties d'iode pour une partie de sulfure et plaçant le mélange dans un tube vide d'air qu'on scelle et qu'on chauffe seulement à la partie inférieure, on constate, après quelques heures, que les produits qui ont distillé vers les parties froides du tube, ont formé des dépôts distincts : à la partie supérieure de l'iode sensiblement pur; puis quelques lamelles d'iodure d'antimoine, et un enchevêtrement de cristaux en feuilles de fougères qui semblent être ceux obtenus déjà par Henry et Garot (*Journ. de Pharm.*, t. 10, p. 511); enfin, au fond du tube, un culot de sulfure d'antimoine surmonté de longues aiguilles de l'iodosulfure SbSI tapissant les parois du tube.

La partie intermédiaire, séparée mécaniquement de l'iodure d'antimoine aussi exactement que possible, a donné un iodosulfure SbSI^2 , soluble dans le sulfure de carbone sec et cristallisant à l'abri de l'air, mais très facilement décomposable, sous l'influence de l'air humide, en iode d'antimoine et soufre.

Le même produit se forme par l'action du gaz iodhydrique sec sur le chlorosulfure SbSCl^3 , à la température ordinaire.

L'hydrogène sulfuré sec réagit aisément sur l'iodure d'antimoine vers 150° ; la réaction est lente, mais très nette, l'iodure rouge se transforme en cristaux brun rougeâtre, insolubles dans le sulfure de carbone, de l'iodosulfure SbSI . A une température plus élevée,

on obtient du sulfure d'antimoine cristallisé.

P. A.

Dissociation du plombate de calcium; H. LE CHATELIER (*C. R.*, 1893, t. 117, p. 109). — Comme on a proposé de remplacer le bioxyde de baryum dans la préparation industrielle de l'oxygène par le plombate de calcium, qui se dissocie suivant l'équation



l'auteur a déterminé les tensions de dissociation de ce composé.

Voici le résultat des expériences :

| Températures. | Pressions
en millimètres
de Hg. |
|---------------|---------------------------------------|
| 880° | 47 ^{mm} |
| 940 | 112 |
| 950 | 117 |
| 1020 | 350 |
| 1060 | 557 |
| 1070 | 570 |
| 1100 | 940 |
| 1110 | 1040 |

La dissociation se produit donc à une température plus élevée que pour le bioxyde de baryum. La température à laquelle on chauffe ce corps dans la fabrication industrielle de l'oxygène est celle qui correspond à une tension de 1/10 d'atmosphère, soit 700°. La température correspondante pour le plombate de chaux serait de 900°, soit de 200° plus élevée. C'est là un grand inconvénient, en raison de l'accroissement de la consommation du combustible qu'entraînerait cette élévation plus grande de température et de l'accélération de l'oxydation des cornues en fer qui résulterait de la même cause. Par contre, le plombate de calcium a sur la baryte le grand avantage d'absorber beaucoup plus rapidement et plus complètement l'oxygène, en raison de la fusibilité de l'oxyde de plomb, et de ne pas nécessiter la dessiccation et décarbonatation préalables de l'air.

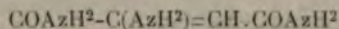
P. A.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur l'aminobutènediamide et la butanonediamide; R. THOMAS-MAMERT. (*C. R.*, 1893, t. 117, p. 167). — L'action de l'ammoniaque alcoolique sur l'éther chlorofumarique a été étudiée par MM. Claus et Vøller [*Bull.* (2), t. 26, p. 355]. Les produits obtenus sont différents si on emploie l'ammoniaque aqueuse.

On ajoute 50 grammes d'éther chlorofumarique à 500 grammes d'ammoniaque ordinaire. On agite en refroidissant jusqu'à dissolution complète. On laisse ensuite le mélange deux jours dans l'eau froide. On trouve le fond du flacon rempli de cristaux prismatiques, opaques, ternes et un peu jaunes qu'on lave et qu'on sèche à l'air.

L'analyse donne des chiffres correspondant à la formule



qui convient aussi bien à l'aminofumaramide qu'à l'aminomaléinamide. Mais, d'après Claus, le premier corps fond à 122°. Le corps obtenu fond avec décomposition à 190-195°. Ce ne peut donc être que l'aminomaléinamide ou un polymère de l'aminofumaramide. On le désignera provisoirement sous le nom d'aminobutènediamide qui s'applique également aux composés fumarique et maléique.

La distillation sèche de l'aminobutènediamide fournit du carbonate et du cyanure d'ammonium, en même temps que de

l'ammoniaque. Il reste un charbon volumineux. Avec le zinc en poudre, la distillation fournit surtout du carbonate d'ammonium. L'eau à 100° donne une liqueur jaune dont l'acide sulfurique précipite une poudre brun velouté soluble en rouge fuchsine dans les alcalis.

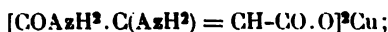
Action de la potasse. — Traitée par les alcalis, potasse ou baryte, l'aminobutènediamide ne fournit pas d'acide aminomalléique ou aminofumarique. A chaud, on obtient beaucoup de carbonate de potassium et de l'acétate. A froid, il y a seulement départ d'une molécule d'ammoniaque et formation d'un sel de potassium répondant à la formule



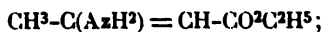
Action du sulfate de cuivre. — Si, à une solution immédiatement préparée d'aminobutènediamide dans l'eau bouillante, on ajoute une solution de sulfate de cuivre, il se forme presque aussitôt un abondant précipité vert, insoluble dans l'eau. Lavé et séché, c'est une poudre cristalline vert olive. Trois dosages de cuivre, effectués sur trois préparations différentes, montrent que l'on est en présence d'un corps défini. L'analyse correspond au sel



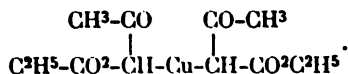
c'est peut-être le corps



mais le cuivre se fixe, dans tous les cas connus, aux dépens de l'hydrogène du groupe amide, et sans élimination d'ammoniaque, ce qui n'est pas ici le cas. Remarquons alors que l'aminobutènediamide se rapproche du dérivé ammoniacal de l'éther acétylacétique, ou aminocrotonate d'éthyle



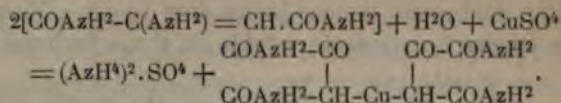
ou y trouve le même groupe $-C(AzH^2) = CH-CO$. Or, si l'on traite cet éther par le sulfate de cuivre, il donne aussitôt le sel de cuivre de l'éther acétylacétique



Dans les mêmes conditions, l'aminobutènediamide, qui est le dérivé ammoniacal de la butanonediarnide



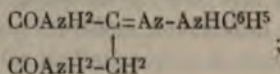
devra, par analogie, fournir le sel de cuivre de cette amide-cétone, d'après la réaction



Le sel de cuivre obtenu serait donc la cuprobutanonedi-amide. Il se décompose sans fondre ; l'acide sulfhydrique l'attaque très difficilement, et la solution prend une teinte vert foncé. L'acide sulfurique étendu donne du sulfate de cuivre et un corps blanc grisâtre, peu soluble, que l'analyse indique être de la butanonedi-amide.

Action de la phénylhydrazine. — Si, à la solution d'aminobutènedi-amide dans l'eau bouillante, l'on ajoute une solution d'acétate de phénylhydrazine, on voit, au bout de peu de temps, la masse se prendre en un magma d'aiguilles blanches. On trouve qu'en même temps il s'est éliminé de l'ammoniaque.

Le corps formé répond à la formule de l'hydrazone de la butanonedi-amide



c'est un corps formé d'aiguilles, agissant énergiquement sur la lumière polarisée. Il fond à 180° avec décomposition. Il se dissout avec élévation de température dans l'acide sulfurique et ne s'en dépose plus, quand on étend d'eau la liqueur.

Butanonedi-amide. — Quand on ajoute de l'aminobutènedi-amide à de l'acide sulfurique étendu, l'amide se dissout d'abord. Mais bientôt le liquide se transforme en une masse d'aiguilles très petites, peu solubles dans l'eau, qu'on lave à l'eau et à l'alcool.

C'est la butanonedi-amide $\text{COAzH}^2\text{-CO-CH}^2\text{-COAzH}^2$, formée par une réaction analogue à celle qui transforme l'éther aminocrotonique en éther acétylacétique.

Cette di-amide est en cristaux blancs fusibles à 180° avec décomposition. La solution aqueuse donne avec le perchlorure de fer une coloration rouge rubis. Elle précipite le cuivre de son sulfate ou de son acétate en donnant le composé cuivrique déjà cité. Avec l'acétate de phénylhydrazine, elle donne la même hydrazine que l'aminobutènedi-amide. Réduite par l'amalgame de sodium, elle donne l'acide malique.

P. A.

Préparation des acides caproïque (hexanoïque) et heptylique (heptanoïque) normaux ; J. TRIPIER (C. R., 1893, t. 117, p. 282). — L'oxydation des huiles végétales et plus particulière-

ment de l'huile de ricin, donne à côté de divers acides bibasiques, de l'acide heptylique, mais le rendement en cet acide est trop faible pour que cette méthode constitue un mode de préparation.

Si, au contraire, on emploie un mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique, on obtient un rendement plus favorable. Il se forme sans doute un dérivé sulfurique et l'action oxydante se trouve localisée sur la double liaison de l'acide ricinoléique.

On emploie un mélange formé de 2 litres d'acide azotique et de 500 centimètres cubes d'acide sulfurique étendu de 2 litres d'eau. Ce n'est qu'après que ce mélange a été fait et placé dans une cornue d'environ 20 litres, qu'on ajoute 1 litre d'huile de ricin. Il convient de chauffer jusqu'à ce que la masse commence à mousser, et d'éteindre le feu aussitôt, pour rallumer après que l'effervescence s'est calmée. Cette effervescence peut se reproduire une seconde fois; et, s'il y a projection, on introduit dans la cornue les matières qui auraient pu s'échapper. Après cette première période, qui paraît correspondre à une destruction rapide du composé formé primitivement, on peut distiller le mélange à grand feu; dans les deux premiers litres de liquide que l'on condense avec soin, se trouvent les deux tiers des acides liquides susceptibles de se former. Après séparation de l'acide par l'entonnoir à robinet, on additionne les 2 litres d'eau décantée de 500 centimètres cubes d'acide sulfurique et de 2,000 centimètres cubes d'acide azotique, afin de constituer une nouvelle charge pour terminer l'oxydation.

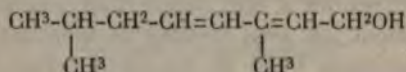
Dans les conditions qui viennent d'être indiquées, 1 litre d'huile peut donner jusqu'à 250 grammes d'acides gras volatils, soit sensiblement 25 0/0. Ce chiffre n'est pas très éloigné du rendement théorique, l'huile de ricin étant un glycéride, et la rupture à l'oxydation se faisant dans les meilleures conditions possibles, de façon à partager la molécule ricinoléique en deux fractions: l'une en C^7 ; l'autre, celle qui donne les acides bibasiques, en C^{14} . Le rendement en acides bibasiques non volatils a été de 500 grammes, soit 50 0/0.

Les acides volatils, obtenus dans les conditions qui viennent d'être indiquées, sont traités par un excès de soude, et le mélange est distillé à la vapeur d'eau, afin de séparer une huile non basique et assez abondante, qui a été identifiée par son point d'ébullition, 177° , avec le nitrile heptylique normal. Ce nitrile est le seul qui se produise dans la réaction.

Les acides gras monobasiques, complètement débarrassés du nitrile, sont mis en liberté par un acide et soumis au fractionnement. Les renseignements qu'on trouve dans les auteurs sur les

acides dérivés des corps gras et du ricin, sont très variables. Selon les uns, l'oxydation du ricin donnerait de l'acide heptylique pur selon d'autres, il serait mélangé à la série des acides homologues. Dans les conditions expérimentales qu'on vient de décrire, on n'a jamais qu'un mélange d'acide heptylique normal et d'acide hexylique ou caproïque. En raison de l'extrême simplicité de ce mélange, il est aisé de le séparer en quelques tours de fractionnement, et l'on obtient environ 75 0/0 du premier de ces acides, passant à 220° (non corrigé), et 25 0/0 du second, bouillant à 206°. Les produits de tête et de queue sont complètement défaut. P. A.

Sur le géraniol (diméthyl-octane-diéno1 2.6.4.6.8); Ph. BARBIER. (*C. R.*, 1893, t. 117, p. 1207). — M. Semmler (*Bull.* (31) t. 5, p. 1019) a extrait de l'essence d'*andropogon schouanathus*, ou essence de géranium hindou, un corps auquel il attribue comme formule probable



L'auteur a repris l'étude de ce géraniol.

L'essence soumise à une série de distillations fractionnées dans le vide, donne 75 0/0 d'un liquide bouillant très régulièrement à 126-127° sous 16 millimètres. Cette substance constitue le géraniol $\text{C}^{10}\text{H}^{18}\text{O}$ contenant une trace de sesquiterpène qui augmente sa densité et lui communique l'activité optique. Il présente, en effet à cet état une densité à 0° de 0,9119 et une déviation à gauche de $-11^{\circ},54'$ sous une épaisseur de 0^m,40 à 24°.

La formule laissant prévoir l'existence d'un stéréo-isomère, l'auteur a essayé la méthode qu'il avait déjà appliquée sur le licaréol c'est-à-dire qu'il a fait agir en vase clos à 110° l'anhydride acétique sur le géraniol. Il se produit un éther acétique ayant la formule $\text{C}^{10}\text{H}^{17}\text{OC}^2\text{H}^3\text{O}$. C'est un liquide incolore, mobile, d'odeur agréable bouillant à 129-130° sous une pression de 14^{mm},5; sa densité à 0 est égale à 0,9388; ses indices sont

$$\begin{array}{ll} n_r = 1,4614, & \lambda_r = 645, \\ n_b = 1,4758, & \lambda_b = 452,6, \end{array}$$

à la température de 24°.

Traité par la potasse alcoolique, il est très rapidement saponifié et régénère le géraniol, que deux rectifications fournissent à l'état de pureté complète.

Le géraniol pur régénéré de l'acétate est un liquide parfaitement incolore, légèrement huileux, doué d'une odeur beaucoup plus fine et plus suave que celle du géraniol primitif; il bout à 126-127° sous une pression de 16 millimètres; sa densité à 0° est 0,9012; ses indices sont

$$\begin{array}{ll} n_D = 1,4750, & \lambda_D = 645, \\ n_D = 1,4904, & \lambda_D = 452,6, \end{array}$$

à la température de 24°,1. Il dévie à gauche d'une quantité négligeable.

Le géraniol traité par le gaz chlorhydrique sec, donne un dichlorhydrate $C^{10}H^{16}Cl^2$, liquide bouillant à 142-143° sous une pression de 16 millimètres. Il a été impossible d'isoler le chlorure de géranyle $C^{10}H^{17}Cl$ signalé par Jacobsen.

Ce dichlorhydrate, décomposé par une solution acétique bouillante d'acétate de potassium, a donné du dipentène, caractérisé par le point de fusion de son tétrabromure.

Il résulte de ces faits que le géraniol constitue la modification stéréochimique stable. Et d'après l'auteur, le linalol retiré par M. Bouchardat de l'essence de lavande (*C. R.*, t. 116, p. 1253) n'est autre chose que la modification stéréochimique instable du géraniol, et non point, comme le croit M. Bouchardat, le licaréol, qui se fût transformé en licarhodol par l'anhydride acétique.

P. A.

Essais de diagnose des acides aminobenzoïques (aminophène-méthylolique) et de quelques autres composés aromatiques; OCHSNER DE CONINCK (*C. R.*, 1893, t. 117, p. 118). — Dans des mémoires précédents [*Bull.* (3), t. 7, p. 188, 389 et 681; t. 9, p. 560], l'auteur a déjà indiqué les caractères différentiels des trois acides aminobenzoïques; il a cherché dans le présent travail un procédé simple de diagnose. Il l'a trouvé en étudiant l'action de la lumière solaire et de la lumière diffuse sur les solutions alcooliques ou étherées de ces acides. Le même procédé réussit également avec d'autres composés.

I. ACIDES AMINO BENZOÏQUES. — On a exposé au grand soleil les trois acides secs et pulvérulents; dans ces conditions, ils restent inaltérés; mais si l'on humecte l'isomère ortho avec un peu d'alcool ou d'éther, il ne tarde pas à prendre une teinte brunâtre.

Les solutions alcooliques des trois acides ont été ensuite exposées au grand soleil et à la lumière diffuse.

A la lumière solaire, la solution ortho a montré immédiatement

une fluorescence d'un bleu vif qui s'est maintenue pendant toute la durée de l'exposition. D'abord incolore, elle est devenue rouge brun par transparence. La solution méta, au bout du même temps, s'est colorée en rouge vif; une légère fluorescence bleue est apparue, mais sans se maintenir. La solution para était colorée en jaune clair; à la longue, la teinte a passé au jaune orangé; aucune fluorescence.

Solutions étherées. — Après deux heures d'exposition au grand soleil, la solution ortho prend une teinte rouge orangé; cette teinte peu stable vire au bout de quelques jours au jaune pâle.

La solution méta, dans les mêmes conditions, se colore en jaune clair; mais il est à remarquer que l'acide méta n'est que partiellement dissous, *qu'il s'est coloré en rouge brun dans les parties qui sont au contact de l'éther*, et qu'il s'est formé un enduit brun, le long du tube, qui est insoluble ou à peine soluble dans l'éther.

Dans la solution para, on observe la production, à la longue, d'un enduit jaune assez épais; quant à l'éther, il est incolore ou à peine coloré en jaune pâle.

En lumière diffuse, la solution ortho devient peu à peu rouge brun; il y a formation d'un dépôt de même couleur sur les parois du tube; la solution méta devient jaune clair; une partie de l'acide méta, restée insoluble, *se colore en rouge brique au contact de l'éther, l'autre partie demeurant incolore*. La solution para ne subit aucune altération.

La sensibilité des différentes solutions de l'acide ortho-amidobenzoïque, à la lumière solaire, est caractéristique; c'est ainsi que les solutions de cet acide dans l'acétone pure deviennent bientôt rouge Bordeaux; dans l'alcool méthylique, rouge grenat; dans le chloroforme, rouge Solférino; dans l'acide bromhydrique étendu, violet améthyste.

II. ACIDES NITROBENZOÏQUES. — Exposés, à l'état sec et pulvérulent au grand soleil, ces acides ne sont nullement altérés.

Solutions alcooliques. — Dans les mêmes conditions, la solution ortho est incolore; les solutions méta et para se sont peu à peu colorées en jaune (l'expérience commencée le 15 mai a été terminée le 6 juillet).

Solutions étherées. — Au grand soleil, la solution ortho se colore en jaune foncé, puis, à la longue, en rouge clair (lorsqu'une partie de l'éther s'est évaporée). La solution méta est orangée et l'on observe la formation d'un léger enduit brun et translucide sur les parois du tube. La solution para est devenue jaune; sur le tube

s'est déposé un enduit rouge orangé, épais et très adhérent (expérience de même durée).

III. ACIDES OXYBENZOÏQUES. — Ces acides ont été dissous dans l'éther et les solutions exposées du 20 mai au 6 juillet au grand soleil. Aucune altération, sauf pour la solution méta qui se colore *très légèrement* en jaune.

IV. ACIDE BENZOÏQUE. — Pendant le même laps de temps, la solution éthérée de cet acide et l'acide lui-même ont résisté à l'action des radiations solaires si particulièrement intenses cette année.

V. DIPHÉNOLS. — Poids égaux de résorcine, d'hydroquinone, de pyrocatechine ont été dissous dans l'éther. Au grand soleil, et du 7 juin au 7 juillet, voici les différences observées :

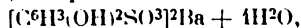
1° La solution de résorcine passe rapidement au jaune, puis à l'orangé ; mais cette dernière teinte, peu stable, vire de nouveau au jaune clair ; il y a formation d'un léger enduit jaune brun dans le tube.

2° La solution de pyrocatechine passe bientôt au jaune foncé, puis au brun, et prend finalement une belle teinte ambrée ; elle reste limpide.

3° La solution d'hydroquinone est celle qui présente le plus de résistance ; ce n'est qu'à la longue qu'elle se colore en jaune pâle ; elle demeure limpide.

P. A.

Action de l'acide sulfurique sur la pyrocatechine (phénediol-1.2) et sur l'homopyrocatechine (méthyl-phénediol) ; H. COUSIN (C. R., 1893, t. 117, p. 113). — On met en contact à froid 5 grammes de pyrocatechine et 10 grammes d'acide sulfurique pur ; au bout de quelques jours, le mélange se prend en une masse cristalline. On dissout dans l'eau, et, en traitant par le carbonate de baryum, on obtient le sel barytique d'un acide monosulfoné de la pyrocatechine ; ce sel est formé de petits prismes à arêtes rectangulaires, groupés en faisceaux : il est soluble dans l'eau, surtout à chaud, peu soluble dans l'alcool ; sa solution, traitée par le perchlorure de fer, donne une belle coloration verte, passant au rouge par les alcalis ; il a pour formule



Le sel de potassium se présente sous forme d'aiguilles soyeuses, groupées en étoiles : il est très soluble dans l'eau ; insoluble dans l'alcool froid, peu soluble à chaud, sa formule est $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})^2\text{SO}_3\text{K}$.

L'acide correspondant, en solution fortement concentrée et placée dans le vide, se prend en une masse cristalline formée de fines

aiguilles blanches, groupées en étoiles : cet acide est très déliquescent, soluble dans l'alcool, l'éther ; il se colore très rapidement sous l'influence de la lumière ; son point de fusion est 53-54°.

L'action de l'acide sulfurique sur la pyrocatéchine à la température du bain-marie donne le même dérivé sulfoné, mais il se forme en même temps un acide qui paraît être le dérivé disulfoné.

Le dérivé monosulfoné obtenu par MM. Barth et Schmidt est isomère de celui qui vient d'être décrit.

A 130°, l'acide sulfurique décompose partiellement la pyrocatéchine.

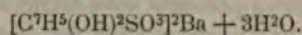
L'acide sulfurique à 30 0/0 d'anhydride agit différemment. Si on chauffe au bain-marie 1 partie de pyrocatéchine et 5 parties de cet acide, le mélange se prend en masse au bout d'une demi-heure.

En traitant par le carbonate de potassium et séparant le sulfate on obtient un sel cristallisant en petits prismes obliques isolés d'un blanc légèrement jaunâtre, soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, et de formule $C^6H^2(OH)^2(SO^3K)^2 + H^2O$.

Le sel de baryum est en petits prismes microscopiques groupés en rosettes ; il est très peu soluble dans l'eau à froid ; il se colore très facilement en rouge par évaporation de ses solutions, même dans le vide. La solution de l'acide correspondant, concentrée et placée dans le vide, reste sirupeuse ; fortement refroidie, elle se prend en une masse cristalline formée d'aiguilles groupées en étoiles.

L'homopyrocatéchine ne donne, quel que soit le mode de traitement, qu'un seul dérivé monosulfoné. A froid, la formation de cet acide demande plusieurs jours ; à 100°, il suffit de quelques heures ; vers 130°, l'homopyrocatéchine est détruite, et il y a dégagement d'acide sulfureux.

Le meilleur rendement s'obtient en chauffant, au bain-marie, pendant quatre heures, 40 grammes d'homopyrocatéchine, 20 grammes d'acide sulfurique à 30 0/0 d'anhydride ; au moyen du carbonate de baryum, on obtient un sel qu'on purifie par plusieurs cristallisations. C'est le sel de baryum d'un acide monosulfoné de l'homopyrocatéchine ; il est en petits prismes allongés, groupés en étoiles, transparents, brillants, prenant à la lumière une teinte légèrement rose ; il est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante, insoluble dans l'alcool. Il a pour formule



Le sel de potassium se présente sous forme de fines aiguilles éclat nacré formant de petites masses sphériques ; ces cristaux prennent une teinte rosée sous l'influence de la lumière ; il est très

soluble dans l'eau, même à froid, soluble dans l'alcool absolu bouillant; il a pour formule



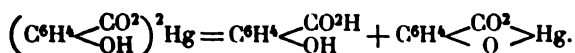
L'acide correspondant se prend, dans le vide au bout de quelque temps, en une masse cristalline formée de longues aiguilles étoilées se colorant en brun à la lumière; il est déliquescent, très soluble dans l'alcool, l'éther; son point de fusion est 93-94°. P. A.

Des salicylates mercuriques; H. LAJOUX et A. GRANDVAL (C. R., 1893, t. 117, p. 44). — Les auteurs, suivant l'usage, appellent salicylates normaux les sels $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \text{CO}^2X \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ et salicylates basiques les sels $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \text{CO}^2X \\ \text{OX} \end{smallmatrix}$

1° Salicylate mercurique normal $(C^6H^4 \begin{smallmatrix} \text{CO}^2 \\ \text{OH} \end{smallmatrix})^2Hg$. — Ce sel se prépare en précipitant, à froid, la solution d'un sel mercurique par le salicylate normal de sodium.

C'est un précipité blanc, décomposable par la chaleur, insoluble dans l'eau.

Sous l'influence de l'ébullition dans l'eau, il se décompose entièrement en acide salicylique et salicylate basique



Ce dédoublement est facile à reconnaître; l'eau devient acide, et au bout d'un temps assez court, le sel a perdu les propriétés générales des sels mercuriques pour acquérir celles si tranchées du salicylate basique.

Le salicylate normal est très soluble dans les solutions de chlorure de sodium, de cyanure de potassium et d'iodure de potassium. Il possède, du reste, toutes les propriétés des sels mercuriques.

2° Salicylate mercurique basique $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \text{CO}^2 \\ \text{O} \end{smallmatrix} > Hg$. — Pour le préparer on fait agir, dans l'eau maintenue à l'ébullition, l'acide salicylique sur l'oxyde de mercure. La façon d'opérer n'est pas indifférente. Le mieux est d'opérer ainsi: on met dans l'eau bouillante l'acide salicylique; sans interrompre l'ébullition, et en agitant continuellement, on ajoute peu à peu l'oxyde mercurique récemment précipité et bien lavé, en proportion strictement correspondante à

celle de l'acide. On n'ajoute une nouvelle quantité d'oxyde que lorsque la précédente est entrée en combinaison, ce dont on est averti par la disparition de la teinte jaune du mélange.

Le salicylate basique est une poudre blanche, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, le chloroforme. Sous l'influence de la chaleur, il se décompose en eau, acide carbonique, phénol, mercure, etc.

Le mercure est complètement dissimulé dans ce sel. A froid, l'hydrogène sulfuré et le sulfure d'ammonium n'agissent que très lentement, pour donner un précipité jaune citron qui, à la longue, brunit et noircit.

Le sel basique est légèrement soluble dans l'ammoniaque, très soluble dans les solutions de soude caustique. Il se dissout dans les solutions de chlorure de sodium, d'iode de potassium, beaucoup plus à chaud qu'à froid; par le refroidissement, l'excès de sel se dépose à l'état amorphe.

Toutes ces dissolutions, même celles faites à chaud, renferment le sel inaltéré. En effet, si l'on fait passer, dans les liqueurs froides, un courant de H^2S , on obtient, non pas un précipité noir, mais un précipité jaune, comme dans le cas du sel primitif en suspension dans l'eau, et qui apparaît d'autant plus rapidement que la solution renferme plus de sel. On remarque que, dans les solutions des sels neutres, l'apparition du précipité est accompagnée de la mise en liberté d'une partie de l'acide salicylique du sel. Ce précipité jaune est une combinaison de sulfure de mercure et de salicylate mercurique.

L'action de la soude caustique est particulièrement intéressante : que l'on emploie une solution alcaline étendue ou concentrée, chaude ou froide, cette action est purement physique. L'action de H^2S sur ces solutions froides montre qu'elles renferment le sel inaltéré; soumises à la dialyse, elles abandonnent le sel dissous à l'état amorphe; elles sont précipitées par tous les acides, même par CO^2 ; aussi se troublent-elles peu à peu au contact de l'air.

L'acide chlorhydrique concentré et chaud décompose complètement le salicylate basique; à froid, la décomposition s'effectue lentement. Le même acide, froid et très étendu, dissout le sel sans l'altérer.

Le cyanure de potassium, comme il fallait s'y attendre, dissout le salicylate en le décomposant; il se forme du cyanure de mercure que H^2S précipite en noir.

Pouvoirs rotatoires des dérivés de l'acide quinique ; S.-G. CERKEZ (C. R., 1898, t. 117, p. 1731). — L'auteur a fait de nombreuses séries de mesures polarimétriques relatives aux dérivés de l'acide quinique : éthers, sels métalliques, sels à bases organiques.

L'ensemble de ces mesures, dont il donne des tableaux détaillés donne lieu aux remarques suivantes :

1° Si l'on considère les observations relatives aux éthers quiniques et aux quinales métalliques dans l'alcool, on voit que l'introduction de radicaux hydrocarbonés et de métaux diminue le pouvoir rotatoire de l'acide quinique.

2° Les quinales des bases organiques dans l'alcool donnent des résultats différents des quinales métalliques ; la diéthylamine, qui est une base forte, fait seule exception : le quinate de cette base a un pouvoir rotatoire très voisin de celui des quinales métalliques. Ce fait semble indiquer que les autres bases organiques ne se combinent pas avec l'acide quinique en solution alcoolique.

3° D'après les idées généralement reçues, les sels seraient fortement dissociés dans les dissolutions aqueuses. Dans ce cas, les pouvoirs rotatoires calculés sur la quantité d'acide quinique qui serait en solution si le sel était complètement dissocié, doivent conduire à des valeurs d'autant plus voisines du pouvoir rotatoire de l'acide quinique que la dissociation est plus complète.

Or il résulte des expériences :

a. Que les éthers quiniques, les quinales métalliques et le quinate de diéthylamine doivent être peu dissociés dans l'alcool.

b. Que les autres sels sont, au contraire, fortement dissociés dans l'eau et dans l'alcool. En effet, la valeur $(\alpha)_D$, calculée sur l'acide, est en moyenne

| | |
|--------|---|
| — 48,2 | pour les quinales métalliques dans l'eau (Oudemans) |
| — 44,2 | " " de bases organiques dans l'eau, |
| — 35,9 | " " " " dans l'alcool à 95.5 0/0 |
| — 33,2 | " " " " " à 98.5 0/0 |

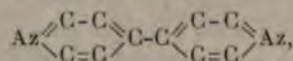
Nombres voisins des pouvoirs rotatoires de l'acide quinique dans l'eau et dans l'alcool, soit — 43.5 (— 45.5 à — 46.7 d'après M. Oudemans) et — 32.5.

On remarque en outre que les quinales métalliques et les quinales des bases organiques dans l'eau ne conduisent pas à la même valeur $(\alpha)_D$ calculée sur l'acide, ce qui serait conforme à la théorie de la dissociation électrolytique. En effet, dans cette conception, les premiers doivent être dissociés en ions, tandis que les seconds ne peuvent guère être dissociés en acide et en base, en raison

de ce fait, que les acides organiques et les bases organiques donnent, en cryoscopie, des abaisséments normaux. P. A.

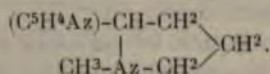
Sur la saturation des azotes de la nicotine et sur l'acétylnicotine; A. ETARD (*C. R.*, 1893, t. 117, p. 170). — On admet généralement que la nicotine formant un diiodométhylate, contient deux azotes tertiaires et qu'elle est un dérivé *monosubstitué* de la pyridine parce qu'elle ne donne jamais à l'oxydation que de l'acide β -pyridinocarbone ou nicotianique, comme le fait aussi l'isodipyridine dérivée de la nicotine par simple déshydrogénation.

Mais, de ce fait que l'isodipyridine $C^{10}H^{10}Az^2$, donne à l'oxydation de l'acide nicotianique, il ne résulte pas nécessairement qu'elle soit l'hydrure d'un *dipyridyle* tel que :

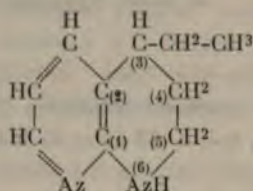


ou, en général, un monosubstitué.

Quoi qu'il en soit, ces considérations ont conduit à diverses formules de constitution : l'une d'elles est celle que M. Pinner a récemment proposée à la suite de ses recherches sur la ticonine et la cotinine :



Il peut se faire que les azotes de la nicotine ne soient pas tous deux tertiaires et que cette base ne soit pas un dérivé monosubstitué et l'auteur propose pour résumer les faits connus jusqu'à ce jour la formule suivante :



En effet : 1° la nicotine est active par le carbone (3); cette activité se conserve dans les hydrures et disparaît dans l'isodipyridine qui contient en moins $2H^2$, éliminés notamment au point (3), puis (4), (5), (6).

2° Outre un dihydrure, la nicotine donne un hexahydrure.

3° Par pyrogénéation, il se fait presque exclusivement de la β -propylpyridine.

4° Bien que l'oxydation attaque la nicotine en deux points (1), (2), il ne se fait jamais, dans ce cas, qu'un acide monosubstitué.

5° La nicotine, traitée à 200° par l'acide chlorhydrique ou iodhydrique, ne donne jamais de chlorure ou d'iodure de méthyle, elle ne contient donc pas de groupe $=\text{Az}-\text{CH}_3$.

6° De la méthylamine se forme seulement aux dépens des oxynicotines de M. Pinner pendant la destruction de la base en acides oxalique, malonique, nicotianique, etc., etc., acides dont la formule proposée explique facilement la formation.

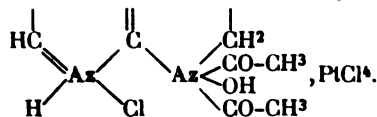
Reste à démontrer la présence d'un groupe AzH .

De la nicotine anhydre est mise en vase clos en présence d'anhydride acétique à molécules égales. On chauffe quelques heures à 150°. Le liquide devient brun et un peu moins fluide. On le traite par la soude concentrée et on l'épuise par l'éther. Trois couches se forment : une d'éther, tenant en dissolution très peu de bases pyridiques ; une de soude aqueuse et une intermédiaire qui, étant insoluble dans l'éther, n'est pas de la nicotine.

La base acétylée bout vers 330° en se décomposant ; mais dans le vide elle distille bien et on obtient une matière incolore, ayant la consistance de la glycérine, douée d'une faible odeur vireuse, fort soluble dans l'eau.

Le chloroplatinate cristallise et l'analyse lui assigne la composition $\text{C}^{14}\text{H}^{21}\text{Az}^2\text{O}^3\text{HClPtCl}_4$.

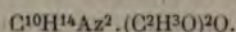
Cette composition particulière, anormale au point de vue du chlore, s'explique par l'addition de l'anhydride acétique sur un groupe AzH , une seule molécule HCl peut alors se fixer pour donner un chlorhydrate, le second azote étant devenu quaternaire, et l'on doit avoir un acétochloroplatinate dont la saturation sur les azotes se représente par



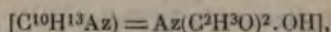
C'est comme hydrate d'ammonium quaternaire que l'acétylnicotine peut résister à l'action de la soude concentrée et donner encore, après son action, un chloroplatinate acétique. Les groupes acétyliques de la matière sont d'ailleurs bien en relation exclusive avec l'azote et le platine, car le chloroplatinate ne se décompose que fort difficilement par l'hydrogène sulfuré et cette trans-

formation étant effectuée à chaud, la base libérée n'est plus de l'acétylnicotine mais de la nicotine pure caractérisée par son sel platinique. L'acétylnicotine est donc bien en Az^2 .

Conclusions. — La nicotine se combine par simple addition à l'anhydride acétique, on a ainsi



Les propriétés de cette combinaison lui assignent la constitution d'un hydrate quaternaire

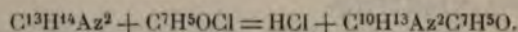


ainsi que le montrent sa résistance aux alcalis concentrés et la composition de son chloroplatinate.

P. A.

La benzoynicotine; A. ETARD (*C. R.*, 1893, t. 117, p. 278). — Pour prouver une fois de plus (voir le mémoire précédent), que la nicotine n'a pas que des azotes tertiaires, l'auteur a préparé une benzoynicotine.

On mélange 16^{gr},2 de nicotine sèche avec un excès de chlorure de benzoyle récemment distillé. Aucune réaction ne se manifeste à froid; en poussant en plusieurs fois la température jusqu'au point d'ébullition du chlorure, il se dégage du gaz chlorhydrique en abondance, d'après l'équation



Le chlorhydrate de benzoynicotine formé, étant peu stable à chaud, se dissocie en presque totalité et, dans l'expérience ci-dessus, on a pu recueillir sur la cuve à mercure jusqu'à 1800 centimètres cubes de gaz acide, au lieu de 2200 centimètres cubes prévus par la théorie.

Si le gaz de la cloche communique avec le ballon, il est d'ailleurs bientôt résorbé pendant le refroidissement.

Dès que le dégagement gazeux se ralentit, la masse est coulée dans un mortier froid, puis lavée à l'éther pour enlever la nicotine ou le chlorure en excès. On dissout le résidu dans un acide, puis le sel, décoloré au noir animal, est décomposé par la soude et extrait par l'éther jusqu'à épuisement de la base.

La benzoynicotine est un alcaloïde sensiblement incolore, légèrement visqueux et dépourvu de tendance à la cristallisation. Son odeur est vireuse et sa saveur faible ne rappelle en rien l'âcreté de la nicotine, dont elle diffère encore en ce qu'elle est une base

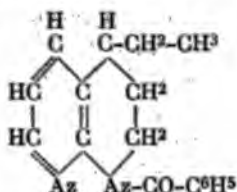
monoacide faible, insoluble dans l'eau et ne se dissolvant que dans un excès notable d'acide chlorhydrique étendu.

Le chloroplatinate de benzoïlnicotine est un précipité cristallin jaune clair, ayant la composition

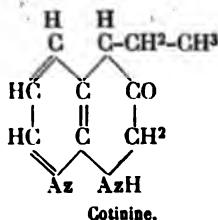


Ces faits, notamment le dégagement d'acide chlorhydrique, démontrent, sans discussion possible, que les chlorures de radicaux acides réagissent sur la nicotine, et que dans la molécule de cet alcali un hydrogène est lié à l'azote.

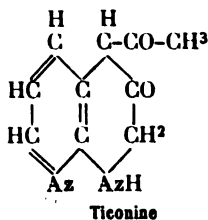
Outre l'acétylnicotine précédemment décrite, il existe donc une benzoïlnicotine.



La cotinine et la ticonine de M. Pinner devraient donc être représentées par des formules analogues

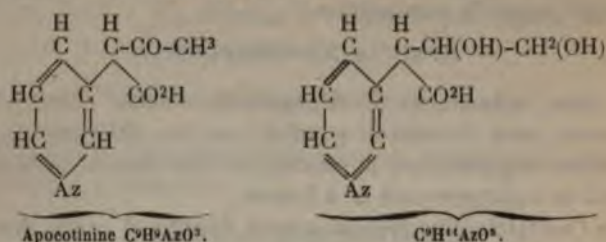


et



Les dérivés bromés de ces substances donnent par les alcalis, ou par réduction, de la méthylamine, provenant de la rupture de la molécule. Ils donnent encore des acides oxalique, malonique, nicotianique et enfin deux dérivés caractéristiques, l'apocotinine $C^9H^9AzO^3$ et un dérivé de réduction de la ticonine, dont la formule est $C^9H^{11}AzO^4$.

D'après les propriétés qui ont été signalées pour ces corps, ils doivent être considérés, en tenant compte des formules ci-dessus, comme des dérivés pyridyl-β-butyriques :



Pour confirmer, si cela pouvait encore paraître nécessaire, la présence d'un groupe AzH dans la nicotine, il convient de dire que cette base anhydre, chauffée à 160°-170° avec de l'aldéhyde sèche, bouillant à 21°, donne un mélange que la distillation sépare en aldéhyde non transformée et en eau. Les produits à point d'ébullition plus élevé sont constitués par de la nicotine qu'on enlève par lavage à l'eau et par une base insoluble visqueuse, ayant tous les caractères des bases dérivées d'aldéhydes, découverte par Gerhardt, et maintenant connues sous le nom de *bases Schiff*. Il s'agit évidemment là d'une éthyldène-nicotine.

P. A.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU VENDREDI 26 JANVIER 1894.

Présidence de M. SCHEURER-KESTNER.

M. SCHEURER-KESTNER, en ouvrant la séance, remercie la Société de l'honneur qu'elle lui a fait en le nommant président.

Le procès-verbal, mis aux voix, est adopté.

Sont nommés membres résidents :

M. KNERTZER, 29 bis, rue Monge, Paris ;

M. NIETZBERG, 68, boulevard Saint-Marcel, Paris ;

M. VERLEY, 108, boulevard Malesherbes, Paris.

Sont nommés membres non résidents :

M. GASCARD, professeur à l'École de médecine et de pharmacie, 14, rue Alsace-Lorraine, à Rouen ;

M. A. ROSSEL, professeur de chimie à l'Université de Berne (Suisse) ;

M. VINCENT, 3, rue de Rome, à Nancy ;

M. SIMON, 3, rue de Rigny, à Nancy.

Sont proposés pour être membres résidents :

M. le Dr FLORAIN, 17 bis, rue Campagne-Première, présenté par MM. FRIEDEL et CAUSSE ;

M. KLOTZ, 75, boulevard Malesherbes, présenté par MM. FRIEDEL et BÉHAL ;

M. PONSOT, professeur au lycée Condorcet, 8, rue de Parme, présenté par MM. LAPRESTÉ et BÉHAL.

M. BÉCHAMP a demandé l'ouverture d'un pli cacheté déposé aux Archives ; voici la teneur de ce document :

Sur le phosphore organique des matières albuminoïdes.

• J'ai obtenu la caséine, caractérisée comme espèce chimique autonome, absolument exempte de chaux, de magnésie et de toute

base métallique. Je me suis proposé, alors, de savoir si les matières albuminoïdes sont, oui ou non, phosphorées.

« J'ai tenté l'expérience, je l'avoue, pour prouver que la caséine pure ne contient point de phosphore ; or, l'expérience, contrairement à la supposition, a prouvé que la caséine contient du phosphore organique.

« Et comme la caséine provient incontestablement de l'albumine du sang par un dédoublement dont les éléments anatomiques de la glande mammaire sont les agents, il en faut conclure que l'hémalbumine est phosphorée, ce qui sera ultérieurement vérifié. »

M. BÉCHAMP développe la communication ci-dessus.

M. MAUMENÉ rappelle avoir annoncé un travail sur les phosphoalbuminates (*Soc. chim.*, juin 1893).

Le précipité formé par l'albumine et l'acide phosphorique, chauffé au rouge, recueilli dans un filtre et bien égoutté, se dissout avec une grande rapidité lorsqu'on ajoute du bicarbonate de soude en poudre sans dégager d'acide carbonique ; la liqueur évaporée sur vapeur donne un résidu cristallin soluble, et ce phosphoalbuminate produit avec les solutions métalliques des précipités dont plusieurs sont caractéristiques.

Le liquide extrait des testicules de taureau fournit un corps tout semblable par sa composition et son état cristallin ; il donne avec les solutions métalliques des précipités qui semblent identiques.

La dissolution, faite avec l'acide phosphorique, l'albumine et le bicarbonate, est neutre et peut être absorbée sans le moindre inconvénient. MM. Maumené et Chaumel du Planchat considèrent le phosphoalbuminate de soude comme l'aliment par excellence.

Ils continuent leurs études.

M. A. VERNEUIL a étudié les réactions secondaires qui accompagnent la formation des anhydrides sulfureux et carbonique dans l'action de l'acide sulfurique sur le charbon de bois. Il a retiré du produit noir et incristallisable qui constitue le résidu de cette préparation, de l'acide mellique (acide phènehexaméthylétique) et de l'acide benzènepentacarbonique (acide phènepentaméthylétique).

La quantité de mellate d'ammoniaque pur obtenue atteint 4 0/0 du poids du charbon attaqué. Le rendement en acide phènepentaméthylétique pur et cristallisé s'élève à 3 0/0.

M. GIRAUD rappelle que dans la préparation de l'acide sulfureux, il se forme un sublimé déjà observé par M. Terreil. M. Giraud considère ce sublimé comme formé par de l'anhydride pyromel-

lique, lorsque l'on pousse l'opération à bout. Il a remarqué que certaines houilles traitées par l'acide sulfurique donnaient un sublimé très abondant.

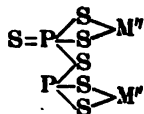
M. MAUMÉ fait observer que l'acide mellique est d'une production facile à cause de l'égalité de poids des deux constituants : $C^s = 24$, $O^s = 24$.

C'est la raison de sa formation dans l'expérience de Brodie relative à l'action des effluves sur l'oxyde de carbone, réaction qui est à la fois réductrice et oxydante $5(CO) = CO^s + C^sO^s$.

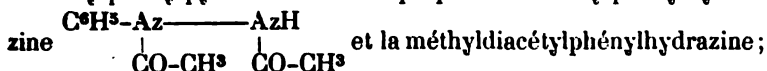
M. FRIEDEL a préparé un certain nombre de sulfophosphures métalliques en faisant réagir directement le soufre et le phosphore, en tubes scellés, sur le métal. Il a opéré avec le mercure, l'étain, le fer.

Ces corps répondent analytiquement à la formule PS^3M' .

M. Friedel considère ces composés comme des sulfophosphates métalliques



MM. C. FRIEDEL et A. COMBES décrivent un nouveau procédé de synthèse des bases du groupe du pyrazol, qui consiste à chauffer en tubes scellés à 170-180°, en présence d'un grand excès d'anhydride acétique, les hydrazones des aldéhydes ou des acétones. Avec l'hydrazone de l'acétone ordinaire, on obtient le diméthylphénylpyrazol, bouillant à 270°. On obtient en même temps la diméthylphénylpyrazoline. Ils ont préparé la diacétylphénylhydrazine



ce dernier composé est un liquide bouillant à 193-196° dans le vide. Avec la diacétylphénylhydrazine, ils ont obtenu par la même méthode qu'avec les hydrazones un produit de condensation $C^{18}H^{10}Az^2O$, fusible à 190-191°, que la potasse alcoolique ou la distillation avec la poudre de zinc transforme en un produit fusible à 143°,5 et paraissant avoir la formule $C^{11}H^{10}Az^2$. Ils poursuivent leurs recherches sur ces diverses réactions.

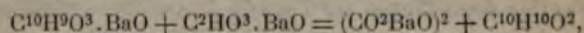
M. BOUVEAULT a, en collaboration avec M. BARBIER, condensé l'aldéhyde valérique avec l'acétone ordinaire.

Il expose ses idées sur la constitution du camphre et du camphène.

M. WYROUBOFF fait hommage à la Société d'un exemplaire d'un mémoire paru aux *Annales de physique et de chimie* résumant ses idées sur la théorie du pouvoir rotatoire.

M. MAUMENÉ communique un travail sur la pyrolyse des acides organiques.

Le pentédate de baryte $C^{10}H^9O^3.BaO$ chauffé avec un équivalent de monédate $C^2H^3.BaO$, loin de donner



comme on le voudrait pour les hypothèses classiques, fournit un mélange très complexe.

Ce mélange, traité par l'alliage $Na + (Hg)^a$, comme l'a fait Wurtz autrefois, donnerait, d'après l'auteur, un $C^{10}H^{10}(HO)^2$ isomère de l'alcool.

M. Maumené déclare que l'hydrogénation fournit $C^{10}H^{11}O^2$, où l'on doit voir $C^{10}H^9(HO)^2$ si l'eau est à part, ce qu'il faudrait démontrer, et ce corps ne peut former de sulfopenténate de baryum.

La Société a reçu une invitation à assister au Congrès d'hygiène et de démographie de Budapest.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 20. — Étude sur l'ébullioscope et son emploi pour le dosage de l'alcool dans les bières; par H. TORNÖE.

L'ébullioscope dont je me suis servi ne diffère de l'instrument inventé par Vidal et Maligand que dans les détails. L'échelle centésimale mobile avait été remplacée par une division en degrés centigrades tracée sur la tige du thermomètre. L'avantage de cette modification est de permettre la compensation rigoureuse des erreurs de calibre du thermomètre. En outre, les joints à vis qui maintiennent ordinairement le condenseur et le couvercle ont été remplacés par des cônes rodés qui ferment mieux et facilitent beaucoup le maniement de l'appareil.

On sait que, pour doser l'alcool contenu dans un liquide donné, on observe le point d'ébullition de l'eau pure puis celui du liquide en question. De la différence entre les deux points d'ébullition, on déduit la proportion d'alcool contenu dans le liquide.

Des expériences, dont je ne donnerai pas ici le détail, ont prouvé

cette différence est indépendante de la pression atmosphérique, varie sensiblement, suivant la forme et les dimensions de reil d'ébullition. En se servant d'ébullioscopes de dimensions ques, on peut réduire ces divergences à des quantités négligibles.

Le tableau suivant indique les abaissements des points d'ébullition correspondant à diverses proportions d'alcool :

| POIDS D'ALCOOL
dans
parties d'eau. | ABAISSEMENT
du
point d'ébullition. | POIDS D'ALCOOL
dans
cent parties d'eau. | ABAISSEMENT
du
point d'ébullition. |
|--|--|---|--|
| 1,0 | 1,19 | 6,0 | 6,06 |
| 1,5 | 1,74 | 6,5 | 6,46 |
| 2,0 | 2,30 | 7,0 | 6,84 |
| 2,5 | 2,84 | 7,5 | 7,21 |
| 3,0 | 3,35 | 8,0 | 7,57 |
| 3,5 | 3,84 | 8,5 | 7,91 |
| 4,0 | 4,32 | 9,0 | 8,23 |
| 4,5 | 4,78 | 9,5 | 8,54 |
| 5,0 | 5,22 | 10,0 | 8,84 |
| 5,5 | 5,65 | | |

Quand on emploie l'ébullioscope pour doser l'alcool de la bière, on connaît bientôt qu'il n'est pas exact de considérer ce liquide comme un simple mélange d'alcool et d'eau, mais que les matières en solution représentées dans l'extract de la bière modifient de diverses manières les conditions de l'expérience. On constate tout d'abord que les bières riches en extract moussent abondamment avant l'ébullition, même prolongée, ce qui est fort gênant, car le point d'ébullition ne peut être observé que lorsque le liquide n'écume pas. En deuxième lieu, il résulte d'expériences nombreuses que l'ébullioscope appliqué au dosage de la bière indique toujours une teneur en alcool trop grande. Ce fait m'a conduit aux considérations suivantes, dont le résultat, remarquablement simple, donne une solution facile et rapide à la question du dosage de l'alcool dans la bière au moyen de l'ébullioscope.

D'après les expériences de M. Raoult, la présence d'un corps volatilisable, en solution dans un autre corps, a sur le point d'ébullition de ce dernier une action inversement proportionnelle à son poids moléculaire. On ne connaît pas, il est vrai, le poids moléculaire moyen de l'extract de la bière d'une manière précise ; on sait qu'il est très élevé. On peut donc admettre, en première approximation, que l'action de l'extract sur le point d'ébullition

tion de la bière est négligeable. D'ailleurs, des expériences que j'ai effectuées sur des solutions alcooliques de sucre pour vérifier ces conclusions, ont démontré que cette hypothèse se rapproche de la réalité d'autant plus que la proportion d'alcool est plus considérable.

Si l'on admet que l'hypothèse précédente est rigoureusement applicable à toutes les bières, les écarts observés dans le dosage de l'alcool, entre les indications de l'ébullioscope et celles de la méthode absolue de distillation ordinairement employée, s'expliquent aisément de la manière suivante.

L'extract n'ayant aucune influence sur le point d'ébullition du liquide, il est évident que l'ébullioscope donnera la teneur réelle en alcool du liquide dans lequel l'extract est dissous, comme si ce dernier n'existait pas. Lorsqu'on dose l'alcool par distillation, l'extract reste dans le ballon, et l'on ajoute au produit de la distillation une quantité d'eau suffisante pour ramener le tout au poids du liquide pris à l'origine. Par cette opération, l'extract n'est pas simplement enlevé, mais il est remplacé par un poids égal d'eau.

Supposons qu'une bière soit constituée par v grammes d'eau, A grammes d'alcool et E grammes d'extract. Désignons encore par a le titre vrai d'alcool en pour cent de cette bière, par p le nombre correspondant pour le liquide alcoolique qui sert de dissolvant à l'extract, et par e la teneur en pour cent en extract. On a alors

$$a = 100 \frac{A}{A + v + E}; \quad p = 100 \frac{A}{A + v}; \quad e = 100 \frac{E}{A + v + E},$$

d'où

$$\frac{a}{p} = \frac{A + v}{A + v + E} = 1 - \frac{E}{A + v + E} = 1 - \frac{e}{100},$$

c'est-à-dire que

$$(1) \quad a = p - \frac{pe}{100}.$$

Pour vérifier les hypothèses qui servent de base à ce calcul, j'ai analysé avec le plus grand soin 16 bières différentes par les méthodes ordinaires. En comparant les titres en alcool, déduits des observations à l'ébullioscope au moyen de la formule 1, aux valeurs réelles données par l'analyse, on trouve une concordance très remarquable pour les bières peu fermentées, les écarts ne dépassant jamais 0,06 0/0. Pour les bières riches en extract et contenant peu d'alcool, les différences sont plus grandes et excèdent sensiblement les erreurs d'observation.

Pour calculer le titre vrai a d'une bière d'après celui fourni par l'ébullioscope et désigné antérieurement par p , il faut connaître la quantité e d'extrait qu'elle contient. J'ai réussi, par un procédé nouveau, à déduire cette quantité très exactement de la densité de la bière. Voici quel est le principe de cette méthode.

Lorsqu'on dissout une même quantité d'extrait, d'une part dans un poids donné d'un mélange d'alcool et d'eau de concentration p , d'autre part dans le même poids d'eau, les deux liquides éprouvent la même variation de densité. Par la première opération on obtient de la bière, par la seconde une solution d'extrait de même concentration que la bière. Désignons par Sb le poids spécifique de la bière, par Sp celui du mélange d'alcool et d'eau qui sert de dissolvant à l'extrait de la bière, enfin par S le poids spécifique de la solution aqueuse d'extrait, qui contient la même proportion d'extrait que la bière. La loi énoncée ci-dessus peut être exprimée par l'équation

$$(2) \quad Sb - Sp = S - 1 \quad \text{ou} \quad S = 1 + Sb - Sp.$$

Supposons maintenant qu'il s'agisse d'analyser une bière constituée par les poids A d'alcool, V d'eau et E d'extrait.

L'ébullioscope donnera directement la proportion d'alcool renfermée dans la solution aqueuse $V + A$, et l'on pourra, à l'aide d'une table des densités, trouver le poids spécifique Sp de cette solution. D'autre part, le poids spécifique Sb de la bière pourra être déterminé directement à l'aide d'un densimètre. On pourra aussi, en appliquant la formule 2, calculer S , c'est-à-dire le poids spécifique de la solution aqueuse d'extrait qui renferme la même dose d'extrait que la bière. Or, si l'on a une table qui relie la densité de la solution à la proportion d'extrait qu'elle renferme, on en tirera immédiatement la quantité E d'extrait que l'on cherche.

Pour vérifier l'exactitude de ces déductions, j'ai appliqué ce calcul à 24 analyses de bières faites par M. Kjeldahl et comparé les résultats ainsi obtenus à ceux qu'il avait trouvés directement.

Les différences entre les résultats des deux méthodes ne dépassent jamais 0,12 0 0 et sont, en moyenne, de 0,038 0 0. Dans 4 cas seulement sur 24, l'écart excède 0,05 0 0.

Ce nouveau procédé n'exige même pas une exactitude très grande dans la détermination du poids spécifique de la bière, car une erreur de 0,0004 dans le poids spécifique de ce liquide ne donne lieu qu'à une erreur inférieure à 0,1 0 0 dans la détermination de l'extrait.

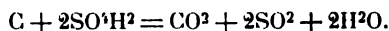
Il devient ainsi possible, en employant l'ébullioscope et le densimètre, d'opérer en vingt minutes le dosage de l'alcool et de l'extrait de la bière avec une précision qui suffit amplement dans la plupart des cas.

N° 21. — Action de l'acide sulfurique sur le charbon de bois;
par **M. A. VERNEUIL.**

Les réactions secondaires qui accompagnent la formation des anhydrides sulfureux et carbonique dans la réaction classique de l'acide sulfurique sur le charbon de bois ne paraissent, jusqu'à présent, avoir été l'objet d'aucune étude (1).

Le produit noir visqueux et incristallisable qui constitue le résidu de la préparation du gaz sulfureux renferme cependant plusieurs matières intéressantes parmi lesquelles j'ai déjà pu extraire, en quantité notable, deux des principaux acides benzène carboniques : l'acide mellique (acide phènehexaméthylïque) et l'acide benzène pentacarbonique (acide phènepentaméthylïque). Leur préparation et leur identification sont l'objet de ce premier mémoire.

I. — La formation de ces acides m'a paru liée principalement à la grande concentration de l'acide sulfurique et par conséquent à la température à laquelle s'effectue la réaction ; il convient, d'après cela, de produire un dégagement rapide des gaz pour éviter, autant que possible, le retour, dans le ballon, de l'eau engendrée conformément à la réaction



En raison des impuretés du charbon de bois (eau, cendres) et pour éviter la destruction, par un grand excès d'acide sulfurique, des produits d'abord formés, je n'ai employé, dans ces premiers essais, que 1400 grammes d'acide ordinaire pour 100 grammes de charbon de bois, soit une quantité d'acide inférieure à celle qui répond à l'équation ci-dessus.

Un thermomètre plongé dans le liquide indique que la réaction présente toute son intensité vers 280° ; la température ne monte vers 300° qu'à la fin de l'opération. On pèse le ballon de temps en

(1) M. Terreil a cependant signalé, sans en déterminer la nature, la formation d'une petite quantité d'un acide organique qui se sublime pendant la préparation du gaz sulfureux par ce procédé (*Bull. Soc. chim.*, t. 2, 2^e série, p. 413).

temps et lorsque son contenu ne renferme plus que 80 à 100 grammes de matière, ce qui arrive après six heures de chauffe environ, l'attaque est terminée. Il est difficile de dépasser ces limites sans risquer de brûler le produit. La quantité de matière organique entraînée par l'eau, le gaz sulfureux et l'acide sulfurique qui distillent est insignifiante.

Après refroidissement complet, la masse est reprise par l'eau qui se charge de substances colorées en brun très foncé et laisse une matière insoluble, coagulée, dans laquelle on ne trouve plus trace de la forme primitive du charbon de bois. Ce produit noir, soluble dans les alcalis ainsi que dans l'acide sulfurique concentré, sera étudié ultérieurement.

L'acide sulfurique contenu dans la liqueur est éliminé par le chlorure de baryum, employé sans excès, puis on évapore à sec le liquide clair décanté afin de chasser l'acide chlorhydrique; il reste alors comme résidu une substance brune, amorphe, très acide et dont le poids s'élève à 20 0/0 du poids du charbon attaqué. Ce mélange d'acides est repris par l'eau et saturé par l'ammoniaque qui précipite les oxydes de fer, de manganèse, la chaux, etc., à l'état de sels basiques, puis la liqueur filtrée et fortement concentrée abandonne des cristaux de mellate d'ammoniaque qu'on obtient tout à fait purs après trois ou quatre cristallisations dans une fois et demie leur poids d'eau additionnée de quelques gouttes d'ammoniaque. Ce sel, débarrassé ainsi de ses matières brunes est obtenu en gros cristaux bien formés, par une dernière cristallisation dans quatre fois son poids d'eau.

Le rendement atteint 4 0/0 du poids du charbon mis en œuvre. Ce mellate d'ammoniaque a été caractérisé d'abord par sa forme cristalline que M. Wyruboff a bien voulu examiner; elle répond à la forme la plus stable des deux mellates d'ammonium décrits; c'est un prisme orthorhombique dont les principales valeurs s'accordent avec celles données par G. Rose, soit

| | |
|-------------------|----------|
| <i>mm.</i> | 114°,25' |
| <i>a'p.</i> | 151° |
| <i>e'p.</i> | 160°,5' |

Le dosage de l'ammoniaque dans ce sel a donné 17,39 0/0, calculé en AzH^4 . La théorie pour $\text{C}^6(\text{CO}^2\text{AzH}^4)^6\text{9H}^2\text{O}$ exige 17,82 0/0. Il donne, avec le chlorure de baryum, en liqueur étendue, un précipité blanc amorphe qui ne tarde pas à se transformer complètement en un magma de fines aiguilles caractéristiques qui ré-

pondent, après dessiccation sur l'acide sulfurique, à la formule $C^{12}O^{12}Ba^{36}H^{20}$:

| | Trouvé. | Calculé. |
|---------|---------|----------|
| C..... | 16.85 | 16.84 |
| H..... | 1.29 | 1.40 |
| O..... | 33.45 | 33.68 |
| Ba..... | 48.41 | 48.07 |

J'ai vérifié également que ce mellate d'ammonium se transforme à 160° en paramide insoluble et en acide euchroïque qui fournit sur une lame de zinc la belle couleur bleue caractéristique devenant cramoisie par l'action des alcalis, ainsi que l'a indiqué Wöhler.

Ces faits établissent que l'un des acides engendrés dans l'oxydation du charbon de bois par l'acide sulfurique est bien l'acide mellique.

II. — Je n'ai pas trouvé de méthode simple et rapide permettant de séparer les sels qui restent dans la solution brune sirupeuse séparée du mellate d'ammonium brut. Le procédé que j'ai adopté consiste à transformer ces sels ammoniacaux en sels de baryum, à dissoudre ceux-ci dans l'acide chlorhydrique, puis à fractionner, à l'aide de la baryte, la solution obtenue; on sépare ensuite, d'une manière complète, les matières brunes qui souillent ces produits en les faisant cristalliser dans l'acide chlorhydrique.

A cet effet, la dissolution des sels ammoniacaux est évaporée à sec en présence d'un léger excès d'hydrate de baryte afin de chasser complètement l'ammoniaque puis les sels basiques obtenus sont dissous à froid dans l'acide chlorhydrique au dixième. Cette liqueur est additionnée d'une solution chaude et concentrée de baryte jusqu'à la formation d'un précipité persistant; à partir de ce moment on fractionne la précipitation en ajoutant une solution renfermant 30 grammes d'hydrate de baryte cristallisé au liquide provenant de l'attaque de 1 kilogramme de charbon de bois.

Ce premier précipité, séparé le lendemain de la solution surnageante entraîne la majeure partie des produits bruns; il ne donne à l'évaporation après dissolution dans l'acide chlorhydrique étendu que du chlorure de baryum et une matière déliquescence brune et incristallisable.

En continuant ainsi ce fractionnement jusqu'à ce que la liqueur devienne alcaline, on obtient encore cinq précipités de moins en moins colorés : les deux premiers sont cristallins, les trois autres gélatineux.

Laissant de côté ces trois derniers précipités amorphes ainsi que le sel de baryum qui demeure en solution dans la liqueur alcaline

finale, j'examinerai seulement aujourd'hui les deux précipités cristallins qui sont assez semblables pour être réunis. Ils donnent dans l'acide chlorhydrique étendu une dissolution brune qui laisse déposer, après concentration, un sel de baryum acide cristallisé en aiguilles mélangées avec du chlorure de baryum. Ces deux sels se séparent très aisément des produits bruns; on les obtient tout à fait blancs après trois ou quatre cristallisations dans l'acide chlorhydrique étendu. Ils sont alors décomposés par la quantité strictement suffisante d'acide sulfurique, on sépare le sulfate de baryum, on évapore à sec pour chasser l'acide chlorhydrique, et le résidu cristallisé une dernière fois dans l'eau, fournit l'acide benzène pentacarbonique (phène-pentaméthylolique) pur et cristallisé. Le rendement atteint 3 0/0 du poids du charbon attaqué.

Cet acide, obtenu pour la première fois en 1880 par M. Friedel (1) en oxydant le pentaméthylbenzène à l'aide du permanganate de potassium, est très soluble dans l'eau chaude, d'où il se dépose par refroidissement en belles aiguilles soyeuses; il est soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Il s'effleurit rapidement à l'air et perd 27,56 0/0 d'eau sur l'acide sulfurique, à la température ordinaire. La quantité d'eau calculée pour la formule $C^6H(CO^2H)^5 6H^2O$. s'élève à 26,60 0/0. Desséché à 110°, il répond à la formule $C^6H(CO^2H)^5$.

| | Trouvé. | Calculé. |
|--------|---------|----------|
| C..... | 44.19 | 44.29 |
| H..... | 2.27 | 2.01 |
| O..... | 53.54 | 53.69 |

Saturé par l'ammoniaque il précipite le chlorure de baryum, ainsi que le fait le mellate correspondant, mais le précipité amorphe ne se transforme pas spontanément en cristaux.

Ses sels alcalins donnent avec l'azotate d'argent un précipité blanc amorphe qui renferme après dessiccation complète 64,38 0/0 d'argent (théorie 64,82). Ce phène-pentaméthylolate d'argent déflagre par la chaleur en fournissant une matière charbonneuse noire pulvérulente et très volumineuse qui laisse, après grillage, une mousse d'argent pur.

La saturation de cet acide complètement desséché a exigé une quantité d'hydrate de potasse (KOH) s'élevant à 93,46 0/0. La théorie exige 94,11 0/0.

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. 34, nouv. sér., p. 627. — *Ann. de chim. et de phys.* t. 4, 6^e série, p. 474.

Ces données suffisent pour caractériser l'acide phène-pentaméthylolique.

Il me reste, pour achever ce travail, à purifier les derniers produits obtenus dans le fractionnement par le baryte et à déterminer si l'origine des acides que je viens de décrire provient réellement du carbone ou si elle réside dans l'oxydation des produits hydrogénés qu'une calcination incomplète laisse toujours subsister dans le charbon de bois.

N° 22. — Sur l'éthylallylcarbinol; par M. Henri FOURNIER.

Dans une précédente note (*Bull. Soc. chim.* 1893), j'ai montré que l'on pouvait obtenir des alcools secondaires aromatiques par la réaction de l'iodure d'allyle et du zinc sur les aldéhydes.

Depuis, j'ai remplacé avantageusement l'iodure d'allyle par le bromure correspondant; le rendement est amélioré, il devient égal à 45 0/0. De plus, l'iodure d'allyle se décomposant peu à peu pendant la préparation de l'alcool, les produits sont jaunés par l'iode mis en liberté. Avec le bromure, les liquides sont incolores dès la première distillation.

J'ai appliqué cette réaction à plusieurs aldéhydes de la série grasse : aldéhydes propylique et isobutylique. Je décrirai ici l'alcool et l'éther acétique que j'ai obtenus avec l'aldéhyde propylique.

Dans un ballon contenant 40 grammes de tournure de zinc, on verse goutte à goutte un mélange de 30 grammes d'aldéhyde propylique, 60 grammes de bromure d'allyle et 30 grammes d'éther absolu. On chauffe au bain-marie à 65° pour amorcer la réaction.

Si elle devient trop vive, on la modère par quelques affusions d'eau froide; elle continue ensuite d'elle-même.

Quand on a introduit les trois quarts environ du mélange, on ajoute 40 à 50 grammes d'éther; finalement on chauffe à 50° durant une heure, puis on laisse refroidir. On filtre la solution éthérée, on ajoute de l'eau qui détermine la formation d'un abondant précipité d'oxyde de zinc qu'on dissout dans de l'acide chlorhydrique étendu. La solution éthérée est décantée, agitée avec du bisulfite de sodium, lavée à l'eau et au carbonate de sodium.

On chasse l'éther au bain-marie, on sèche sur le chlorure de calcium et on distille. La moitié du liquide passe entre 125 et 145°. Après deux rectifications, le produit bout à 130-132° sous la pression atmosphérique.

Soumis à l'analyse, il donne les résultats suivants :

| | Trouvé. | Calculé pour $C^8H^{14}O$. |
|--------|---------|-----------------------------|
| C..... | 72.02 | 72.00 |
| H..... | 12.10 | 12.00 |

Ce qui conduit à la formule de constitution $C^8H^{14}CHOHC^2H^5$, c'est-à-dire à l'éthylallylcarbinol.

C'est un liquide incolore, bouillant à 130-132°, presque insoluble dans l'eau, d'une odeur faible et peu agréable. Sa densité à 18° est de 0,843.

Avec cet alcool, j'ai préparé son éther acétique en chauffant pendant une heure et demie, de 130 à 135°, au bain d'huile et au réfrigérant ascendant, un mélange de 20 grammes d'alcool et de 24 grammes d'anhydride acétique. Le produit de la réaction est traité par l'eau, lavé au carbonate de sodium, séché sur chlorure de calcium et distillé. La presque totalité du liquide passe entre 145 et 155°.

On le rectifie et on recueille ce qui bout entre 150 et 152°. On obtient ainsi 12 grammes d'éther pur, donnant à l'analyse :

| | Trouvé. | Calculé pour $C^8H^{14}CHO(COCH^3)^2C^2H^5$. |
|--------|---------|---|
| C..... | 66.90 | 67.60 |
| H..... | 10.40 | 9.90 |

C'est un liquide incolore, d'une odeur agréable. Sa densité à 18° est de 0,891.

(Faculté des sciences de Poitiers.)

N° 23. — Sur le chloralose; par MM. A. PETIT et M. POLONOVSKI.

En 1889, M. Heffter (1) a signalé deux produits nouveaux qu'il avait obtenus par l'action du chloral anhydre sur le glucose. Il a trouvé que ces deux produits possèdent la même formule $C^8H^{14}Cl^2O^6$ et ne diffèrent entre eux que par leurs propriétés physiques et celles de leurs dérivés. Il a constaté en outre que le plus soluble de ces deux composés se distingue par ses effets toxiques. En oxydant ces deux corps par le permanganate de potasse, il a obtenu deux acides correspondants ayant la même formule et dont il a énuméré quelques propriétés.

(1) D. ch. G., t. 22, p. 1050.

En 1893, MM. Hanriot et Richet (1) ont repris cette étude au point de vue thérapeutique et chimique. Par une série d'expériences physiologiques ils sont arrivés à démontrer que l'un de ces produits, auquel ils donnent le nom de *chloralose*, est doué de propriétés hypnotiques remarquables. Au point de vue chimique ils ont complété les résultats obtenus par Heffter en étudiant l'action des chlorures d'acide sur ces deux corps; ils ont ainsi montré que les chloraloses donnent des dérivés tétrasubstitués et que, par conséquent, ils possèdent quatre fonctions alcooliques.

Appelés à nous occuper de la préparation industrielle du chloralose, nous avons été amenés à étudier les propriétés chimiques de ce corps. Cette étude nous a conduit à quelques résultats nouveaux que nous croyons intéressant de signaler, quelques-uns de ces résultats étant en contradiction avec ceux qui ont été publiés par M. Heffter et MM. Hanriot et Richet, et conduisant à une vue nouvelle sur la constitution du chloralose.

Pouvoir rotatoire de l' α -chloralose. — M. Heffter avait déjà indiqué que les deux produits de condensation du chloral et du glucose sont optiquement actifs et dextrogyres.

Nous avons déterminé le pouvoir rotatoire de l' α -chloralose, en solution alcoolique et en solution dans la potasse étendue, à la concentration de 5 0/0 et à la température de 20 à 22°.

| Solutions. | $\alpha_{(D)}$. |
|-------------------------------|------------------|
| Alcool à 98 0/0 | = + 19° 4 |
| Potasse étendue à 4 0/0 | = + 15 |

On voit qu'en solution potassique on obtient un pouvoir rotatoire inférieur, fait déjà observé d'ailleurs pour plusieurs corps actifs, surtout pour ceux qui forment des combinaisons moléculaires avec les alcalis, comme le saccharose et autres.

Le pouvoir rotatoire du β -chloralose n'a pas pu être déterminé, à cause de sa faible solubilité dans la plupart des dissolvants.

Action de la liqueur de Fehling et du nitrate d'argent ammoniacal sur les deux chloraloses. — Nous avons constaté que les deux chloraloses réduisent la liqueur de Fehling à la température de l'ébullition et même à celle du bain-marie, ce qui est en contradiction avec les indications de MM. Hanriot et Richet, qui disent n'obtenir cette réduction, avec l' α -chloralose qu'après une ébullition prolongée. En effet, il suffit d'ajouter des traces d'un de ces deux chloraloses à une solution de la liqueur de Fehling et de

(1) *C. R.*, t. 116, p. 63. — *Ibid.*, t. 117, p. 734. — *Bull. Soc. chim.*, t. 11, p. 37.

chauffer à l'ébullition pour provoquer presque instantanément (de 20 à 30 secondes) un changement de coloration accompagné de la formation d'un dépôt rouge de protoxyde de cuivre. Toutefois nous ajouterons que nous sommes parfaitement d'accord avec MM. Hanriot et Richet, quant à l'interprétation chimique de cette réaction, qui n'est pas due au chloralose mais aux produits de décomposition formés par l'action des alcalis à chaud.

Cette interprétation explique bien le fait que nous avons observé relativement à l'action du nitrate d'argent ammoniacal sur le chloralose. Ce dernier est sans effet sur ce réactif, mais, si on précipite préalablement le nitrate d'argent par la soude et qu'on redissolve le précipité par la quantité juste nécessaire d'ammoniaque, on obtient une solution, qui est réduite par le chloralose à la température de 70°.

Sous ce rapport les chloraloses se comportent de la même façon que le saccharose, qui, lui aussi, ne réduit le nitrate d'argent que dans des conditions identiques à celles que nous venons d'indiquer.

Action des alcalis et des carbonates alcalins sur les chloraloses.

— Nous avons observé, comme MM. Hanriot et Richet et contrairement à l'affirmation de M. Heffler, que les deux chloraloses ne sont nullement indifférents vis-à-vis des alcalis. Ils s'y dissolvent facilement même à froid, surtout l' α -chloralose, pour lequel la solubilité est très considérable. 15 centimètres cubes d'une solution de potasse à 6 0/0 en dissolvent aisément 1 gramme (ce qui ferait environ 4 molécules de KOH pour 1 molécule de chloralose.)

L'action des alcalis à chaud sur les chloraloses nous a donné des résultats, qui n'ont pas encore été constatés. Cette action est très énergique et très rapide. Il suffit de chauffer, pendant quelques instants, une solution des chloraloses α et β avec une solution étendue de potasse, de soude ou de baryte, pour constater aussitôt dans la solution la présence du chlore. L'élimination du chlore est presque complète après une heure d'ébullition, ce que nous avons démontré par un dosage de chlore :

1° 0^{gr},21 d' α -chloralose traités à l'ébullition pendant une heure par 4 centimètres cubes d'une solution de potasse à 10 0/0 ont donné, avec le nitrate d'argent, 0^{gr},265 de AgCl, ce qui correspond à 31,2 0/0 de chlore (théorie, Cl = 34,4 0/0);

2° 0^{gr},25 de β -chloralose traités dans les mêmes conditions ont fourni 0^{gr},32 de AgCl ou 31,7 0/0 de chlore.

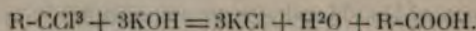
On voit que les chiffres, que nous avons trouvés, diffèrent relativement peu de la quantité théorique. Il est très probable qu'en

employant une lessive plus concentrée ou en prolongeant l'ébullition, on arriverait à éliminer tout le chlore contenu dans la molécule du chloralose.

Le carbonate de soude lui-même attaque le chloralose à chaud, en donnant du chlorure de sodium et en dégageant de l'acide carbonique.

En faisant bouillir 3 grammes de chloralose avec 15 centimètres cubes d'une solution de carbonate de soude à 20 0/0 pendant quatre heures, on obtient une solution colorée en brun, qui ne contient presque plus de chloralose non attaqué.

Dédoublément du chloralose. — On sait que certains produits de condensation du chloral, traités par les alcalis, donnent les acides correspondants, conformément à l'équation :



Le chloralose, qui a pour formule $\text{C}^7\text{H}^{11}\text{O}^6\text{-CCl}_3$, devrait donc fournir l'acide $\text{C}^7\text{H}^{11}\text{O}^6\text{-COOH}$, qui représenterait l'acide anhydroglucosoglyoxylique. Dans le but de rechercher la formation de cet acide, et pensant, d'autre part, que la connaissance des produits de dédoublément du chloralose présenterait un grand intérêt pour l'histoire de ce corps, nous avons étudié avec soin l'action des alcalis.

On fait bouillir, pendant quelques heures, 4 grammes de chloralose avec une solution étendue de baryte hydratée. La solution brunit, en même temps qu'il se dépose de petites quantités d'une poudre brune, qui est probablement du saccharumate de barium qu'on obtient également pendant le traitement du glucose par la baryte. Quand tout le chloralose est décomposé, on filtre, on étend d'eau et on précipite l'excès de baryte par un courant d'acide carbonique. On ajoute à la solution filtrée la quantité strictement nécessaire d'acide sulfurique dilué pour précipiter toute la baryte qui y est contenue sous forme de sels. On filtre et on distille avec un courant de vapeur d'eau. Celle-ci entraîne outre l'acide chlorhydrique un acide organique volatil, qu'on isole de la manière suivante. On neutralise la solution avec le carbonate de soude, on la concentre au bain-marie et on l'acidule par l'acide oxalique. Cette solution est soumise de nouveau à la distillation avec la vapeur d'eau qui entraîne l'acide organique volatil. Ce dernier a été identifié avec l'acide formique par son odeur caractéristique et par les réactions suivantes.

La solution aqueuse de cet acide dissout l'oxyde de mercure

rouge à froid; en chauffant cette solution le mercure est précipité.

Le sel de soude de cet acide donne avec le nitrate d'argent un précipité blanc, qui noircit au bout de quelques instants, en donnant de l'argent métallique.

Les eaux-mères de la première distillation ont été également examinées. Évaporées à siccité, elles laissent un résidu, qui ne se dissout que partiellement dans l'alcool absolu. Ce dernier abandonne, après évaporation, une masse jaunâtre, visqueuse, très acide, soluble dans l'eau, qui est précipitée par l'acétate basique de plomb, et qui dévie très faiblement le plan de polarisation.

Cette masse paraît renfermer tous les produits de décomposition qu'on trouve lorsqu'on traite le glucose seul par la baryte, tels l'acide saccharumique déjà mentionné, l'acide glucique, etc. Nous ne sommes pas encore arrivés, jusqu'à présent, à isoler l'acide $C_7H_{11}O_4COOH$; mais nous espérons que l'étude des produits de décomposition par le carbonate de soude, dont nous nous occupons en ce moment, nous donnera de meilleurs résultats.

Le fait que l'action des alcalis sur le chloralose fournit les produits de décomposition du chloral et du glucose, nous fait penser que cette action consiste d'abord en un dédoublement du chloralose en ses constituants, chloral et glucose, qui, très instables vis-à-vis des alcalis à chaud, sont immédiatement attaqués. D'ailleurs, l'étude du dédoublement par les acides dilués confirme pleinement cette manière de voir.

Action des acides dilués et de l'eau sur les chloraloses. — Nous allons montrer à présent que le chloralose peut être dédoublé presque quantitativement, sous l'influence des acides étendus et même de l'eau, en ses constituants, chloral et glucose. Nous appelons l'attention sur cette réaction très nette et relativement facile, MM. Hanriot et Richet ayant insisté sur la stabilité du chloralose et sur l'impossibilité de le dédoubler en ses composants, malgré les nombreuses tentatives qu'ils ont faites.

Lorsqu'on chauffe à l'ébullition 2 grammes de chloralose avec 20 centimètres cubes d'acide sulfurique dilué (contenant 200 gr. d'acide concentré par litre), la solution dégage, déjà au bout de cinq minutes, une forte odeur de chloral et on aperçoit en même temps qu'elle commence à prendre une teinte jaunâtre. En prolongeant l'ébullition, l'odeur du chloral s'accroît et la solution se colore de plus en plus, en déposant de petites quantités d'un produit brun, qui résulte de l'action de l'acide sulfurique sur le glucose. Après deux à trois heures d'ébullition, la solution mise à refroidir ne dépose plus de chloralose, ce qui indique que le dé-

doublement est complet. On filtre alors la solution pour en séparer le petit dépôt brun, et on la distille ensuite avec la vapeur d'eau. Celle-ci entraîne tout le chloral mis en liberté, qu'on identifie par son odeur, sa réaction avec les alcalis et avec la phénylhydrazine.

La solution débarrassée du chloral réduit la liqueur de Fehling à froid, et donne du glucosazone, en opérant comme il suit :

On neutralise d'abord la solution par la soude, on l'acidule ensuite par quelques gouttes d'acide acétique et on y ajoute une solution de 1 gramme de chlorhydrate de phénylhydrazine et de 1 à 2 grammes d'acétate de soude. En abandonnant le mélange au bain-marie, pendant une heure et demie, le glucosazone se précipite en flocons jaunes abondants. Après l'avoir lavé, d'abord à l'eau et ensuite à l'acétone froid, on le fait cristalliser dans l'alcool étendu à chaud. Il se présente alors sous forme de petites aiguilles jaunes, possédant toutes les propriétés du glucosazone : il fond de 201 à 202°, il réduit la liqueur de Fehling; il est insoluble dans l'eau, dans l'alcool froid, et difficilement soluble dans l'acétone froid.

En employant l'acide chlorhydrique étendu au lieu de l'acide sulfurique, on arrive également à dédoubler le chloralose, presque quantitativement, en chloral et glucose. Nous avons déterminé la quantité de ce dernier par voie polarimétrique.

2 grammes de chloralose ont été traités à l'ébullition pendant trois heures par une solution composée de 12 centimètres cubes d'eau et de 3 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré. Le dépôt brun qui s'est formé pendant la réaction, a été recueilli sur un filtre taré. Son poids a été trouvé de 0^{gr},1. La solution filtrée a été complétée à 20 centimètres cubes, a été décolorée par le noir animal et examinée ensuite au saccharimètre. La déviation, trouvée à la température de 20°, a été de + 22° saccharimétriques, ce qui correspond à 0^{gr},99 de glucose, au lieu de 1^{gr},16 exigés par la théorie.

En dernier lieu, nous avons essayé l'action de l'eau distillée seule sur le chloralose et nous avons trouvé qu'elle amène un dédoublement lent de ce produit. Il suffit de faire bouillir avec reflux une solution concentrée de chloralose dans l'eau, pour y constater, après une heure, la présence de quantités relativement considérables de chloral et de glucose. Ce dédoublement s'obtient encore plus facilement et commence au bout de quelques minutes, si on opère à une température de 108°, ce qu'on peut obtenir en traitant le chloralose par une solution concentrée et bouillante de chlorure de sodium.

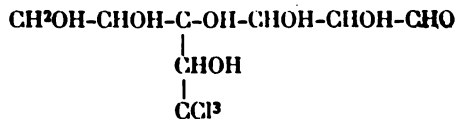
Nous ajouterons que le β -chloralose subit le même dédoublement,

sous l'influence des acides avec la seule différence que cette réaction est ici ralentie, à cause de la faible solubilité de ce produit.

Considérations sur la constitution du chloralose. — Avant d'indiquer la façon dont nous comprenons la formation du chloralose, nous ferons remarquer que le dédoublement relativement facile de ce corps en glucose et en chloral est la propriété saillante de ce produit, dont il faut surtout tenir compte comme base d'une formule de constitution. Or, si l'on considère la formule indiquée par MM. Hanriot et Richet, il est difficile de se figurer la régénération des constituants par hydratation, celle-ci devant produire d'abord des corps intermédiaires qu'on ne se représente qu'avec peine pouvoir se transformer en chloral et glucose. MM. Hanriot et Richet supposent que le chloral $\text{CCl}_3\text{-CH} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$ réagit sur le glucose en donnant de l'acide chlorhydrique et le noyau du chloralose, de façon que l'union avec le glucose se fait par les deux groupes CHO. Il nous semble qu'on peut considérer l'action du chloral sur le glucose d'une façon différente.

Nous rappelons les travaux de Claisen sur l'action réciproque des aldéhydes sur elles-mêmes et sur les acétones. Claisen a montré que dans ce cas l'élimination d'eau est presque toujours précédée d'une aldolisation. Ainsi dans la réaction de Kuenigs (1) et de Vislicienius (2), du chloral sur l'acétone, l'acétophénone et la paralaldéhyde, il y a formation simultanée des produits aldoliques et des produits anhydridiques. On peut donc supposer que le chloral réagit d'abord sur le glucose de façon à s'aldoliser avec un groupe CHO, en donnant $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4\text{-CHOH-CCl}_3$. Quant à la place où se fait l'aldolisation, elle serait pour nous indifférente, mais pour tenir compte de la formation de l'acide chloralique, par oxydation, avec départ d'acide carbonique, nous supposons qu'elle se fait en γ à partir de CHO. (C'est également en γ que MM. Hanriot et Richet ferment la chaîne d'un côté.)

On aurait donc comme corps intermédiaire :

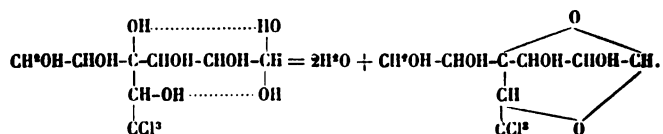


Nous considérons le groupement aldéhydique comme réagissant

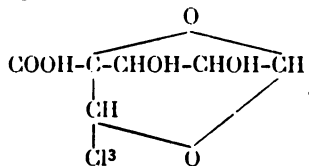
(1) *D. ch. G.*, t. 26, p. 554.

(2) *Ibid.*, t. 26, p. 908.

par deux oxhydriles. On sait que dans un grand nombre de réactions, les aldéhydes et les acétones réagissent comme possédant les formules $\text{—C—CH} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ et $\text{—C—C} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix} \text{—C—}$, ainsi que cela a lieu dans la formation des acétals, etc. Formulons donc le glucose de cette façon, ainsi que son produit d'aldolisation avec le chloral, nous aurons, par élimination de deux molécules d'eau, formation de chloralose de la manière suivante :

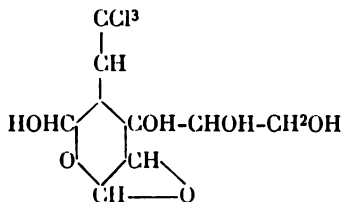


On voit que cette formule explique naturellement la formation des éthers tétrasubstitués et de l'acide chloralique, qui aurait la formule de constitution :



On remarquera que le chloral est lié à la molécule, d'un côté par un seul carbone, et de l'autre par un oxygène; l'hydratation doit donc se faire facilement. On conçoit, d'autre part, que l'élimination d'eau ayant lieu aux dépens du carbone où se fait l'aldolisation, et que la molécule du chloral étant pour ainsi dire toute formée dans le chloralose, l'hydratation doit régénérer directement le chloral et le glucose, et seulement ces deux corps.

Si l'on considère la formule proposée par MM. Hanriot et Richet,

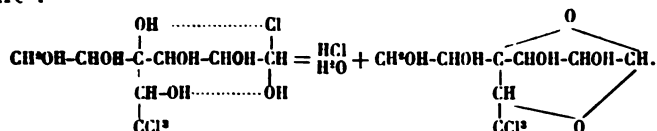


on voit que le chloral est lié à la molécule par deux carbones, et que l'élimination d'eau a lieu postérieurement à la formation du noyau pyronique; il est donc difficile, comme nous l'avons fait ob-

ver, de s'imaginer le processus de la régénération des constituants.

La formule que nous proposons donne lieu à une remarque intéressante. On peut l'envisager, en effet, comme l'association d'un noyau furfuranique avec un noyau pyronique, et les propriétés du chloralose répondent bien à cette conception: par exemple, sa volatilité et sa résistance relative à l'hydratation. D'ailleurs les condensations d'aldéhydes et de cétones conduisent souvent à la formation de dérivés furfuraniques et pyroniques. Ainsi, le glyoxal, en réagissant sur l'éther acétylacétique, donne, comme l'a démontré l'un de nous (1), un acide carbonique du furfuran, et l'acide isodéhydracétique prend naissance par l'action de l'acide chlorhydrique gazeux sur l'éther acétylacétique, etc.

On pourrait également représenter l'éthérisation du produit aldolique par départ d'acide chlorhydrique d'un côté, et de l'eau de l'autre :



Mais nous préférons notre première interprétation, car nous avons pu obtenir le chloralose par l'action de l'hydrate de chloral cristallisé, et exempt de toute trace d'acide chlorhydrique, sur le glucose. Nous admettons, avec MM. Hanriot et Richet, que l'acide chlorhydrique, contenu dans le chloral anhydre, joue le rôle de déshydratant dans la condensation; mais il donne lieu aussi à la réaction inverse, ce qui explique que dans la préparation du chloralose on obtient de faibles rendements. D'ailleurs, nous avons démontré le dédoublement par cet acide, et nous ajoutons que le chloral lui-même détruit en grande partie le chloralose, ainsi que nous l'avons constaté par un essai.

Comme conséquence de nos expériences, on peut prévoir que l'acide chloralique se dédoublerait de la même façon. On arriverait ainsi à un acide aldéhyde $\text{COOH-CHOH-CHOH-CHOH-CHO}$ qui, par oxydation, donnerait l'acide trioxylglutarique, c'est-à-dire qu'on pourrait passer d'un sucre en C⁶ à un dérivé d'une pentose.

Nous espérons pouvoir prochainement communiquer les résultats de cette recherche, dont nous nous occupons actuellement.

(Travail fait au laboratoire de la pharmacie Mialhe.)

(1) *Annales de Liebig*, t. 248, p. 1-31.

N° 24. — Stéréoisoméries dans la série du camphre ;
par M. L. BOUVEAULT.

Quand on fait passer un courant d'acide chlorhydrique sec dans de l'essence de térébenthine jusqu'à saturation, il se dépose des cristaux de monochlorhydrate de térébenthène (camphre artificiel), baignant dans une eau-mère possédant à peu près la même composition que les cristaux. Cette eau-mère, soumise à la congélation, abandonne encore une certaine quantité de cristaux identiques à ceux qui se sont déposés spontanément.

On donne couramment au liquide huileux ainsi obtenu le nom de chlorhydrate liquide de térébenthène. On n'est d'ailleurs nullement d'accord sur sa composition. Certains savants, parmi lesquels nous citerons MM. Berthelot, Riban, et Barbier, ont écrit qu'il était formé d'un monochlorhydrate liquide isomère du camphre artificiel, dissolvant du monochlorhydrate ordinaire et du dichlorhydrate de dipentène. D'autres savants, au contraire, notamment MM. Armstrong, Tilden et Flavitzki, nient l'existence du monochlorhydrate liquide et le croient formé d'un simple mélange de camphre artificiel et de dichlorhydrate de dipentène. On sait d'ailleurs par une expérience de M. Berthelot que le mélange de ces deux corps, solides l'un et l'autre, se liquéfie aussitôt.

Je ne prendrai pas pour l'instant parti dans la querelle ; les expériences auxquelles je me suis livré et, en particulier, l'action du sodium sur les deux chlorhydrates, ne m'ayant pas permis d'élucider la question.

En traitant le camphre artificiel par le sodium à chaud, Montgolfier l'a transformé en un mélange de camphène inactif et d'un hydrocamphène solide $C^{10}H^{18}$ (*C.-R.*, t. **87**, p. 840). Les travaux de Montgolfier sont confirmés par Letts (*D. ch. G.*, t. **12**, p. 135 et t. **13**, p. 793 ; *Bull. Soc. chim.*, t. **25**, p. 252), puis par Kachler et Spitzer (*D. ch. G.*, t. **13**, p. 615 ; *Bull. Soc. chim.*, t. **35**, p. 254) qui les premiers l'obtinrent à l'état de pureté.

Depuis cette époque, il n'est plus fait mention de ce curieux hydrocarbure qui est absolument saturé, sur lequel le brome et l'acide nitrique fumant n'ont aucune action. Je me suis proposé de l'étudier afin de fixer sa constitution.

L'action du sodium sur le camphre artificiel est assez lente à se faire ; il faut, pour la terminer, chauffer longtemps le mélange à l'ébullition. Au contraire, le sodium réagit beaucoup plus vite et à plus basse température sur ses eaux-mères liquides. Comme ces dernières

contiennent abondamment en dissolution du monochlorhydrate solide et comme, d'autre part, elles constituent un résidu habituellement inutilisable de la préparation du camphre artificiel, je résolus de me procurer l'hydrocamphène dont j'avais besoin en les traitant par le sodium.

Cette réaction a déjà été étudiée par Montgolfier qui a obtenu un hydrocarbure liquide, inactif, bouillant à 163° , répondant à la formule $C^{10}H^{17}$, souillé par une petite quantité d'hydrocamphène solide, inséparable; une autre portion, bouillant vers 173° , était formée de terpilène, provenant de l'action du sodium sur le dichlorhydrate dissous dans le monochlorhydrate liquide.

Je dois dire que j'ai obtenu des résultats extrêmement différents de ceux indiqués par Montgolfier.

500 grammes de chlorhydrate liquide sont chauffés au bain d'huile à $120-130^{\circ}$, puis on y ajoute du sodium coupé en petits morceaux, par portion d'un à deux grammes. La réaction est très vive au début; le liquide entre en ébullition et il se dégage assez abondamment de l'acide chlorhydrique et un peu d'eau. On introduit ainsi la quantité de sodium nécessaire pour enlever tout le chlore en admettant que le mélange ait pour composition $C^{10}H^{16}HCl$, puis on porte le tout à l'ébullition pendant deux heures. On arrête alors la réaction, après s'être assuré que le produit est entièrement déchloré; dans le cas contraire, on ajoute un peu de sodium, et l'on chauffe à nouveau.

On obtient ainsi un liquide légèrement brun, mélangé à une forte quantité de chlorure de sodium. On décante le liquide huileux et on traite le magma cristallin d'abord par de l'alcool pour dissoudre le sodium en excès, puis par l'eau. Les deux portions huileuses ainsi obtenues sont lavées à l'eau, puis à l'acide acétique étendu, de nouveau à l'eau, séchées à l'aide de chlorure de calcium sec et distillées.

La presque totalité du produit passe de 160 à 190° avec un point fixe assez marqué vers 163° ; une seconde portion, à peine le sixième de la première, passe de 300 à 350° et il reste dans le ballon une petite quantité de goudron indistillable.

Le produit de plusieurs opérations de ce genre a été soumis à une rectification fractionnée très soignée à l'aide d'un appareil Lebel et Henninger à cinq boules.

A la première rectification j'ai recueilli séparément les fractions $150-155^{\circ}$, $155-160^{\circ}$, $160-165^{\circ}$, $165-170^{\circ}$, $170-175^{\circ}$, $175-180^{\circ}$; il n'y avait rien avant 150° et rien au-dessus de 180° .

La portion $155-160^{\circ}$ est de beaucoup la plus abondante; elle

abandonne une grande quantité de cristaux formés d'un mélange de camphène et d'hydrocamphène. Ces cristaux sont séparés par filtration à la trompe, puis les eaux-mères, congelées à l'aide d'un mélange réfrigérant, fournissent à nouveau des cristaux qu'on sépare de la même manière.

Les fractions 150-155° et 160-165°, soumises à la congélation, fournirent également des cristaux.

Je renouvelai ces rectifications et congélations successives une dizaine de fois. A chaque nouvelle opération la fraction inférieure prenait plus d'importance en même temps que son point d'ébullition s'abaissait légèrement.

A la fin j'ai obtenu une fraction 148-152° formant environ 1/10 du liquide soumis à la distillation fractionnée. Les deux fractions 155-160° et 160-165° qui, au début, formaient la presque totalité du produit avaient cristallisé presque entièrement. La partie liquide avait, ou rétrogradé dans la fraction 148-152°, ou remonté dans les fractions passant au-dessus de 165°.

Ces dernières, passant sans point d'ébullition fixe de 165 à 180°, étaient composées de terpènes tétratomiques et de leurs produits d'hydrogénation. Je ne les ai pas étudiées davantage.

Les cristaux formant environ les deux tiers de la masse primitive, sont un mélange de camphène et d'hydrocamphène bouillant à 158°; ils fondent un peu au-dessus de 100°; une cristallisation dans l'alcool remonte le point de fusion vers 125°, les eaux-mères alcooliques étant plus riches en camphène.

Arrivons à l'étude de la fraction 148-152°. Je m'aperçus qu'elle n'était pas homogène et qu'elle était constituée au moins en partie par un hydrocarbure non saturé. L'analyse me fournit des chiffres correspondant à une composition intermédiaire entre $C^{10}H^{16}$ et $C^{10}H^{18}$.

| | | Trouvé. | Calculé
pour $C^{10}H^{18}$. | Calculé
pour $C^{10}H^{16}$. |
|---|--------|---------|----------------------------------|----------------------------------|
| I | C..... | 87.34 | 86.95 | 88.23 |
| | H..... | 12.66 | 13.05 | 11.77 |

Dans le but de séparer $C^{10}H^{16}$ de $C^{10}H^{18}$ je traitai le mélange par l'acide chlorhydrique sec, puis je distillai dans le vide pour séparer $C^{10}H^{18}$ qui passait dans les premières portions, du chlorhydrate de terpène. L'action de l'acide chlorhydrique fut très lente et très incomplète et cette opération ne releva que faiblement la teneur en hydrogène du produit purifié.

| | | Trouvé. |
|----|--------|---------|
| II | C..... | 87.28 |
| | H..... | 12.97 |

Je fus plus heureux en le traitant par le brome en solution chloroformique. J'ajoutais la solution de brome aussi longtemps qu'elle se décolorait. Je suis arrivé depuis au même résultat en traitant le mélange par l'acide chlorhydrique alcoolique.

Le produit fut ensuite distillé sous pression réduite pour éviter de décomposer le chlorhydrate ou le bromure de terpène; puis la première fraction fut lavée à la potasse, puis à l'eau, enfin séchée et distillée sur du sodium pour enlever les dernières traces de brome ou de chlore.

J'ai obtenu ainsi un hydrocarbure, bouillant à 148-149°, possédant exactement la composition $C^{10}H^{18}$.

| | Trouvé. | Calculé
pour $C^{10}H^{18}$. |
|--------|---------|----------------------------------|
| C..... | 86.64 | 86.95 |
| H..... | 13.60 | 13.65 |

Cet hydrocarbure possède une assez agréable odeur d'orange; sa densité de vapeur prise dans le benzoate d'amyle conduit au poids moléculaire 138,2.

| | |
|-------------------------|---|
| $C^{10}H^{18} = 138,$ | $d_0 = 0,85155,$ |
| $n_D = 1,4454,$ | $n_D = 1,4561, \text{ à } 23^{\circ},5$ |
| pour $\lambda_D = 645,$ | $\lambda_D = 452,6.$ |

Le nouvel hydrocarbure possède les mêmes propriétés chimiques que l'hydrocamphène. Il est saturé comme lui; le brome, l'acide sulfurique fumant, l'acide nitrique fumant sont sans action sur lui.

L'idée qui me vint naturellement à l'esprit fut que cet hydrocarbure provenait du chlorhydrate liquide existant dans le mélange que j'avais employé et avait avec lui le même rapport que l'hydrocamphène avec le camphre artificiel, c'est-à-dire qu'il n'en différait que par le remplacement de son atome de chlore par un atome d'hydrogène.

C'est ce qui m'a engagé à reprendre de plus près l'action du sodium sur le camphre artificiel. M. de Montgolfier annonce avoir obtenu seulement un mélange cristallisé de camphène et d'hydrocamphène et une faible quantité de produits de polymérisation.

J'ai traité par le sodium une assez forte quantité de chlorhydrate solide de térébenthène et j'ai soumis le produit obtenu au traitement que je viens de décrire.

Le résultat de ce traitement m'a fourni :

1° Une fraction bouillant de 148 à 152° dont le rapport au volume total du liquide distillé était à peine plus faible que dans le premier

cas. Cette dernière purifiée comme je l'ai indiqué plus haut m'a fourni de l'hydrocamphène liquide bouillant à 148-149°;

2° Une fraction 150-160° qui avait entièrement cristallisé;

3° Abstraction faite des produits de polymérisation bouillant vers 320°, il n'y avait pas de fraction supérieure à 160°.

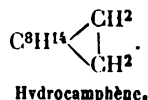
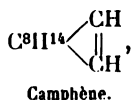
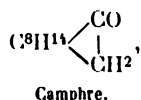
Le camphre artificiel est donc susceptible de fournir à lui seul le nouvel hydrocamphène liquide, bouillant à 148-149°. Ceci ne prouve pas que le monochlorhydrate liquide n'existe pas, mais cela prouve encore moins qu'il existe.

Ce qui semble établi, c'est que le camphre artificiel, soumis à sa température d'ébullition, à l'action du sodium, s'isomérisé partiellement. Le camphre artificiel fournit ensuite un mélange de camphène et d'hydrocamphène, son isomère donnant naissance au nouvel hydrocamphène et sans doute aussi à un nouveau camphène (?).

De quelle nature peut être l'isomérisé des deux hydrocamphènes ?

D'après son mode d'obtention il semble évident que l'hydrocamphène ne diffère du camphène que par le remplacement de $-\text{CH}=\text{CH}-$ par $-\text{CH}^2-\text{CH}^2-$.

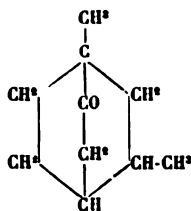
On peut donc comparer le camphre, le camphène et l'hydrocamphène par les trois formules :



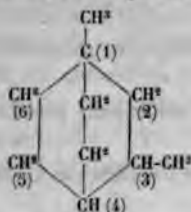
La conclusion qui s'en dégage est que, si l'hydrocamphène présente une isomérisé, la même doit se retrouver chez le camphène et le camphre.

Il est difficile d'admettre que les liaisons des atomes de carbone aient été modifiées dans le groupement C^8H^{14} ; il est donc fort probable que nous avons affaire non pas à une isomérisé de position, mais à un cas de *stéréoisomérisé*.

La formule que j'ai proposée il y a deux ans pour le camphre [*Bull.* (3), t. 7, p. 527] se prête aisément à cette interprétation.



La formule correspondante de l'hydrocamphène sera :



Cet hydrocarbure doit être considéré comme un dérivé de l'hexaméthylène diméthylé (*diméthylcyclohexane*) dans lequel deux atomités libres situées en para sont saturées par une chaîne éthylénique.

Les travaux de M. von Baeyer ont établi que dans les chaînes hexaméthyléniques les six atomes de carbone sont dans un même plan; les deux radicaux auxquels chacun d'eux est lié sont, l'un au-dessus de ce plan, l'autre au-dessous. Or la chaîne éthylénique transversale est un véritable substituant de l'anneau hexaméthylénique, il est donc naturel d'admettre qu'elle ne se trouve pas dans le plan des six atomes de carbone du noyau et qu'elle est située tout entière du même côté du tableau. Si la chaîne transversale se trouve au-dessus du plan du tableau, il s'en suivra que le groupe méthyle lié au carbone (1) et l'atome d'hydrogène lié au carbone (4) seront situés au-dessous de ce même plan du tableau.

Si l'atome de carbone (3) n'était pas lié à un groupe méthyle, la symétrie de la figure serait parfaite et il n'y aurait pas d'isomérisie stéréochimique possible. Mais l'atome de carbone (3) est substitué; suivant que le groupe méthyle auquel il est lié est situé du même côté du plan que la chaîne transversale ou du côté opposé, on aura deux corps stéréoisomères.

C'est là une stéréoisomérisie d'une espèce nouvelle, mais dérivant d'une manière absolument logique des principes posés par M. von Baeyer à propos des isomérisies des dérivés hexaméthyléniques.

J'appellerai *hydrocamphène cis-trans* celui qui possède la chaîne hexaméthylénique de part et d'autre du plan avec le méthyle de carbone (3); je suis porté à croire que cet hydrocamphène, qui semble le mieux équilibré, est le plus abondant et le plus anciennement connu. Celui que je viens de décrire est sans doute l'*hydrocamphène cis*.

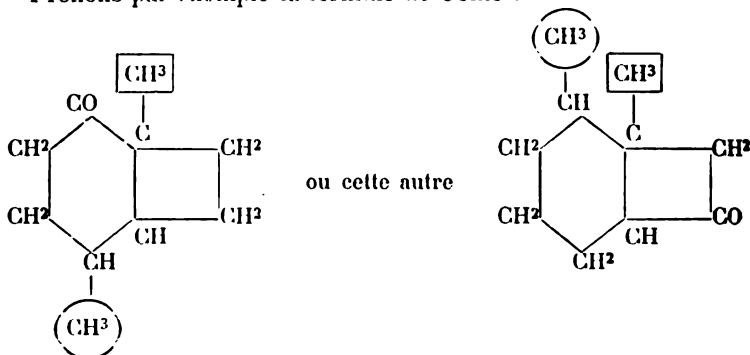
Cette isomérisie des deux hydrocamphènes apporte à la formule que j'ai proposée pour le camphre une confirmation intéressante; mais de toutes celles qui ont été proposées, la mienne n'est pas la seule capable d'expliquer ce phénomène.

Pour que la nouvelle isomérisie puisse avoir lieu, il n'y a que deux conditions nécessaires.

1° Il faut une double chaîne, la seconde n'étant pas dans le plan de la première.

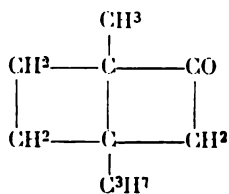
2° Il faut que la chaîne principale possède un élément de dissymétrie.

Prenons par exemple la formule de Collie :

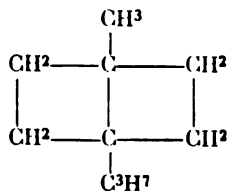


Pour moi l'anneau quadrilatère n'est pas dans le plan de l'hexagone; suivant que les deux atomes qui ne sont pas dans le plan de l'hexagone sont ou non de même côté que le groupe méthyle qui se trouve entouré d'un cercle, il y aura deux corps différents. Le groupe CH^3 qui se trouve dans un carré ne crée pas d'isomérisie, car sa position est fixe, elle est opposée à celle des deux atomes de carbone de la chaîne latérale.

Au contraire la formule de Bredt ne peut pas rendre compte de la nouvelle isomérisie.

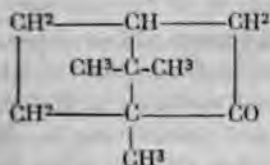
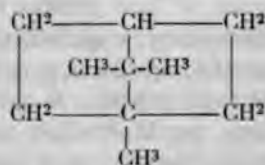


Les deux rectangles ne seraient pas dans un même plan; malgré cela, il n'y aurait qu'un seul hydrocamphène



le méthyle et l'isopropyle étant forcément du même côté du plan du tableau.

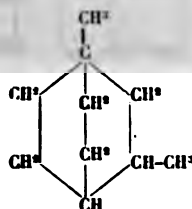
Dans le dernier numéro des *Berichte*, M. Bredt abandonne complètement sa formule du camphre, en faveur de laquelle tant de lances ont été rompues en Allemagne; il en propose une nouvelle qui est fort ingénieuse, mais qui n'explique pas le moins du monde l'existence de deux hydrocamphènes.

Camphre (2^e formule de Bredt).

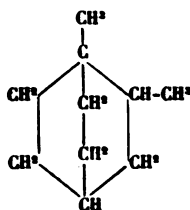
Hydrocamphène.

Des deux CH^3 liés au carbone central, l'un sera au-dessus du plan du tableau, l'autre au-dessous, il y en aura donc toujours un du même côté que les deux groupes CH^2 qui ne sont pas dans le plan du tableau.

Si au lieu d'être

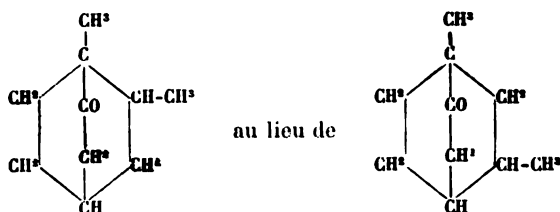


l'hydrocamphène avait pour constitution

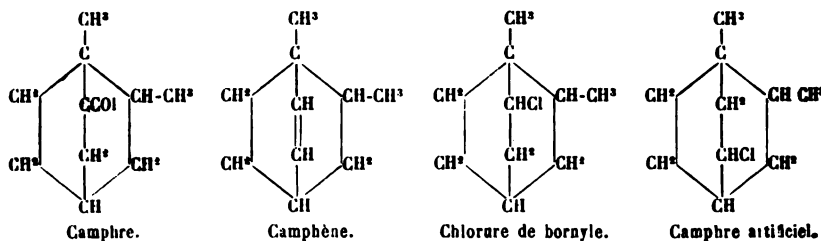


il n'y aurait rien à changer au raisonnement qui conduit à admettre l'existence de deux hydrocamphènes. Je ferai cette modification dont je donnerai les raisons dans un prochain mémoire. De

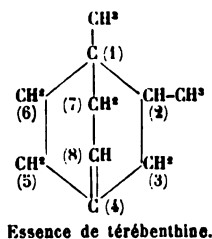
même j'aurais le camphre



La stéréoisomérisie qui existe pour l'hydrocamphène se poursuit, au moins théoriquement, pour le camphène, le camphre, le chlorhydrate de térébenthène. Je me propose d'examiner si la fénolone découverte par M. Wallach ne serait pas précisément le stéréoisomère du camphre. J'ai entre les mains un camphène liquide bouillant plus bas que le camphène ordinaire, mais son étude n'est pas encore terminée. De la formule du camphre je déduis celle du camphène et du chlorhydrate de térébenthène



et par suite



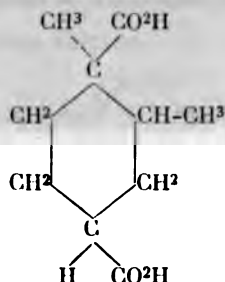
Le camphre, le camphène, l'hydrocamphène, le chlorhydrate de térébenthène peuvent exister sous deux formes stéréoisomériques, parce que la chaîne diagonale n'est pas dans le plan du tableau ; en est-il de même pour le térébenthène ?

L'essence de térébenthine contient une double liaison ; or, on explique les isomérisies des dérivés de l'éthylène en admettant que les deux atomes de carbones reliés par une double liaison sont

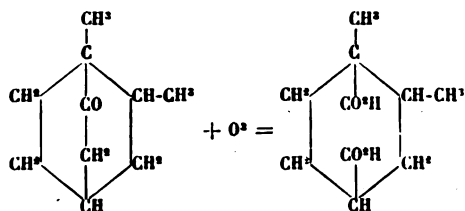
dans un même plan avec les quatre radicaux qui leur sont unis ; la conséquence est que les atomes 3, 4, 5, 8, 7 et l'atome d'hydrogène lié au carbone 8 sont dans un même plan. Or, ce plan a trois atomes de carbone (3, 4, 5) communs avec le noyau hexaméthylénique, son plan se confond donc avec celui de ce dernier.

Les huit atomes de carbone formant le noyau de l'essence de térébenthine sont donc dans un même plan, dans lequel se trouve également le groupe méthyle lié au carbone 1. Ce groupe méthyle étant l'antagoniste de la chaîne non saturée doit se trouver en même temps qu'elle dans le plan du tableau (je ne parle ici que des atomes de carbone ; faisant abstraction des atomes d'hydrogène). Seul, le groupe méthyle lié au carbone 2 n'est pas dans le plan du reste de la molécule. L'isomérisie stéréochimique manquera donc au térébenthène et c'est en effet ce que vérifie l'expérience, il ne lui reste que l'isomérisie optique.

La nouvelle formule du camphre conduit pour l'acide camphorique au schéma :



Les deux carboxyles doivent se trouver d'un même côté du plan, puisqu'ils proviennent de l'oxydation de la même chaîne

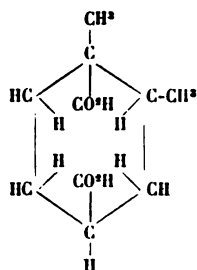


La formation si aisée de l'anhydride est d'ailleurs une confirmation de cette spéculation.

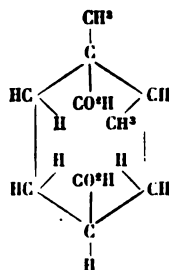
A chacun des deux camphres stéréoisomères correspondra un acide camphorique.

Figurons à l'intérieur de l'hexagone les atomes qui sont au-

dessus du plan du tableau et ceux qui sont au-dessous en dehors, on aura alors les deux acides camphoriques :

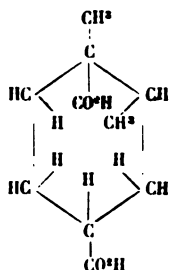
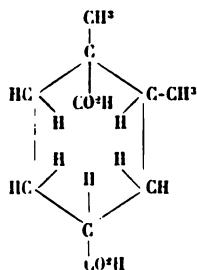


Acide camphorique ordinaire.



Acide camphorique correspondant au nouvel hydrocamphène.

On pourra peut-être préparer par d'autres procédés, principalement par les procédés synthétiques, des acides de cette formule, mais n'ayant pas les deux carboxyles du même côté du plan. On peut encore comprendre l'existence de deux stéréoisomères



L'acide camphorique pourrait donc exister sous quatre formes stéréoisomères distinctes, sans doute transformables les uns dans les autres sous l'action des agents chimiques. Cela suffira peut-être à expliquer les transformations isomériques et les changements de pouvoir rotatoire que l'on a constatés chez cet acide.

N° 25. — De l'isomérisie optique dans les corps à chaînes fermées; par L. BOUVEAULT.

On sait aujourd'hui, grâce aux beaux travaux de MM. Lebel et Van't Hoff, faire la diagnose des corps à chaîne ouverte susceptibles de présenter le pouvoir rotatoire. On le sait beaucoup moins bien dans le cas des chaînes fermées.

La notion de carbone asymétrique, si claire dans le cas des chaînes longues, cesse de l'être dans celui des chaînes fermées; d'ailleurs, M. Lebel a toujours proclamé que ses théories ne

s'appliquaient que dans le cas des chaînes ouvertes (1) intérieures. Je crois qu'avec l'aide de nos connaissances en stéréochimie, nous pouvons trancher de la manière la plus complète les questions du pouvoir rotatoire chez les corps à chaîne fermée.

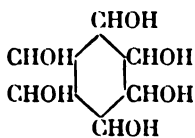
Nous ferons comme l'a fait M. Lebel pour établir sa loi du carbone asymétrique, nous nous appuierons directement sur les principes posés par M. Pasteur et visant l'asymétrie.

Un corps à chaîne fermée jouit de l'isomérisie optique, quand il ne possède pas de plan de symétrie, par suite quand il n'est pas superposable à son image.

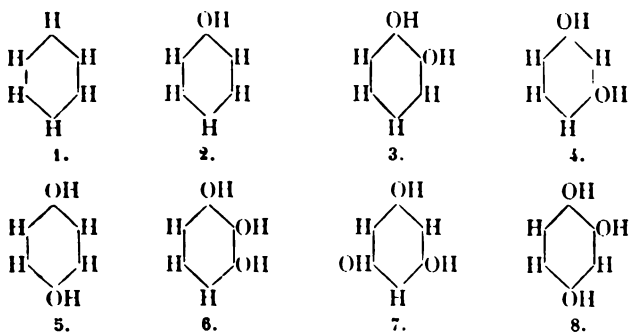
La seule difficulté consiste à déterminer si tel corps à chaîne fermée possède ou non un plan de symétrie. Cette observation, impossible à l'époque où M. Le Bel a publié son célèbre mémoire, est aisée maintenant que la stéréochimie nous fait connaître les positions relatives des atomes dans les dérivés polyméthyléniques.

Quelques exemples nous feront mieux comprendre. Prenons l'*inosite*.

L'*inosite* a la constitution suivante :



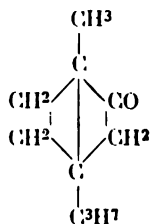
d'après le beau travail de M. Maquenne. Chacun des groupements CHOH possède l'atome d'hydrogène d'un côté du plan et l'oxydride de l'autre. Convenons de ne représenter que ce qui est au-dessus du plan, ce qui est au-dessous en dépendant évidemment ; on pourra imaginer pour l'*inosite* les huit formes isomères :



(1) Le carbone asymétrique, en appliquant à ce mot le sens qu'on lui accorde dans les chaînes grasses, ne suffit pas à caractériser la présence du pouvoir
SOC. CHIM., 3^e SÉR., T. XI, 1894. — Mémoires.

Les sept premières formules possèdent toutes un plan de symétrie au moins, par suite elles sont superposables à leur image; elles sont inactives non dédoublables. Au contraire, la huitième forme de l'inosite ne possède aucun plan de symétrie; elle est donc capable d'exister sous trois formes distinctes : une droite, une gauche et une racémique. On connaît actuellement une inosite active qui doit posséder la formule 8.

Examinons maintenant l'ancienne formule de Bredt pour représenter le camphre.



L'atome de carbone 1 est un atome de carbone asymétrique, et cependant un corps ayant cette constitution ne posséderait pas le pouvoir rotatoire, car il a un plan de symétrie qui est le plan du tableau. En effet, tous les atomes de carbone du noyau sont dans le même plan, qui contient également les centres de gravité des groupes CH^3 et C^3H^7 .

Appliquons maintenant ces principes aux formules que nous avons données pour le camphre et ses dérivés.

Le camphre, le camphène, l'hydrocamphène existent sous deux formes stéréoisomères, l'une et l'autre non superposables à leur image et peuvent exister chacune sous deux formes optiquement isomères et une forme racémique.

On connaît actuellement deux camphres possédant des pouvoirs rotatoires égaux et de signe contraire (camphre des laurinéas, camphre de matricaire).

Au contraire, prenons le cas de l'essence de térébenthine. Nous avons montré dans le précédent mémoire qu'elle possédait une formule plane; elle ne peut donc avoir de forme stéréoisomère; mais elle n'est pas superposable à son image, aussi existe-t-elle

rotatoire dans le cas des chaînes fermées. En effet, l'inosite qui ne possède pas d'atome de carbone asymétrique, jouit cependant de l'isomérisie optique. D'un autre côté nous ferons voir plus loin que certains corps, possédant un atome de carbone, qui peut être traité d'asymétrique, sont cependant inactifs par nature.

sous deux formes actives à pouvoirs rotatoires égaux et de signes contraires (pinène, australène).

Cette nouvelle manière de concevoir l'isomérisie optique ne permet pas d'accepter l'existence de corps à chaîne fermée possédant plusieurs pouvoirs rotatoires différents, deux à deux égaux et de signe contraire, ce qu'on expliquait précédemment par la présence dans la formule de plusieurs atomes de carbone asymétrique.

Dans le cas où un corps serait susceptible de changer de pouvoir rotatoire sous l'influence des agents chimiques ou existerait à l'état naturel sous deux formes de pouvoir rotatoire différent, cela proviendrait ou d'une racémisation partielle ou de ce que ces deux formes se rattachent non pas au même corps, mais à deux stéréoisomères.

C'est ce qui se passe dans le cas de l'acide camphorique, capable de posséder, comme nous l'avons montré dans le précédent mémoire, plusieurs pouvoirs rotatoires. Nous pensons que cet acide peut exister sous quatre formes stéréoisomères différentes, possédant chacune deux variétés actives à pouvoirs rotatoires égaux et de signe contraire et une forme racémique.

La connaissance des formes racémiques est de beaucoup la plus importante, car les variétés actives peuvent être partiellement racémisées et ne possèdent pas les garanties de pureté qu'on peut attendre de la forme racémique; d'autre part, ce sera la forme racémique que nous fournira la synthèse.

N° 26. — Présence du camphène dans l'essence d'aspic;
par **M. G. BOUCHARDAT.**

L'essence d'aspic, quoique presque entièrement composée de camphre, de linalol et d'un peu de bornéol et isomères, renferme cependant de très petites quantités d'un carbure d'hydrogène bouillant à 158°, dont la composition répond à la formule $C_{20}H_{16}$.

Les quantités recueillies, provenant de la distillation de plus de 4 kilogrammes d'essence, sont très faibles. Après neuf fractionnements, on a obtenu : de 150 à 160°, 9 grammes de produit, déviant le plan de polarisation à droite de $+24^{\circ}48'$ sous 10 d'épaisseur; de 160 à 165°, on recueille 15 grammes de produit déviant de $+26^{\circ}20'$; enfin, 25 grammes environ passant de 165 à 170°, déviation $+22^{\circ}48'$. Cette dernière portion renferme déjà une notable proportion d'eucalyptol. Par de nouvelles rectifications, j'ai pu resserrer ces frac-

tions entre 156 et 160°, avec une déviation du plan de polarisation de $+29^{\circ}10'$.

Tous les caractères de cette fraction sont ceux d'un **térébenthène**; mais, si l'on fait le monochlorhydrate solide, on constate que le produit dévie le plan de polarisation en sens inverse du carbure qui lui a donné naissance,

$$[\alpha]_D = -21^{\circ}15'.$$

Or j'ai, par de nombreuses observations concordant avec celles d'autres observateurs, constaté que tous les **térébenthènes droits** ou **gauches** donnaient des monochlorhydrates de même signe optique, et dont le pouvoir atteint environ les cinq huitièmes de celui du carbure. Au contraire, tous les **camphènes actifs**, examinés par M. Lafont et par moi, donnent des chlorhydrates déviant en sens opposé du carbure, mais dont le pouvoir rotatoire n'offre pas, en grandeur, de relation fixe avec la grandeur du pouvoir rotatoire du camphène; ce qui tient à la rapidité, constatée par nous, avec laquelle les acides détruisent le pouvoir rotatoire des camphènes, surtout à chaud.

J'ai donc été amené à rechercher un camphène dans mon produit, qui n'est cependant pas du camphène pur, puisqu'il ne donne pas encore de cristaux, même lorsqu'on le refroidit longtemps à -60° .

J'ai passé, pour cela, par le monochlorhydrate $C^{10}H^{17}Cl$. J'avais précédemment observé que l'acétate de potasse, en solution alcoolique à 80 ou 100°, et même la potasse alcoolique, exerçaient une action sensiblement nulle sur le monochlorhydrate de térébenthène, tandis que le chlorhydrate de camphène est décomposé rapidement, en moins d'un quart d'heure à 80° et déjà sensiblement à froid; résultats parallèles à ceux qui ont été observés par M. Riban dans l'action de l'eau à 100° sur ces monochlorhydrates de térébenthène et de camphène.

On est prévenu de la fin de l'action lorsque le mélange alcoolique de chlorhydrates et de potasse, ou d'acétate de potasse, s'éclaircit. Le liquide alcoolique précipité par l'eau et soumis à la distillation dans le vide m'a donné une trace de monochlorhydrate, en trop faible proportion pour être sérieusement examinée, et un carbure. Le carbure purifié, passant de 90 à 100 dans le vide, sous 5 centimètres de pression, se prend en masse à -20° ; et après un essorage insuffisamment prolongé, il reste encore solide au-dessus de zéro. Il a l'odeur caractéristique du camphène, qui n'est plus masquée par celle de traces de térébenthène; il bout à 158-160° et

a toutes les propriétés du camphène, moins le point de fusion de 49, qui n'a pu être obtenu faute seulement de purification suffisante. Les portions moins pures du carbure primitif, passant au-dessous de 158° et au-dessus de 160° jusqu'à 170°, ont été réunies et soumises pendant dix heures à l'action d'un poids égal d'acide formique cristallisable, et à la température de 100°. Le produit, lavé à l'eau, a été distillé dans le vide. Il en passe plus des trois quarts avant 130°, avec un résidu ayant les caractères d'un diterpilène $C^{10}H^{12}$. Le produit principal, formé surtout d'éthers formiques, a été saponifié par la potasse alcoolique. A la distillation, il se sépare en une portion passant sous la pression normale, vers la température de 175°; c'est de l'eucalyptol, que l'essence de lavande renferme assez abondamment et qui, ainsi que j'ai pu le constater, résiste partiellement à l'action de l'acide formique. La plus grande partie du produit saponifié passe de 200 à 215°, se prend en masse par le refroidissement et, après purification, présente tous les caractères d'un bornéol inactif de camphène.

Cette réaction très sensible me permet d'affirmer la préexistence du camphène dans l'essence d'aspic. En effet M. Lafont a montré, d'une part, que les térébenthènes traités à 100° par l'acide formique cristallisable se polymérisent en donnant surtout du diterpilène $C^{10}H^{12}$, et pas trace de bornéol, et, d'autre part, que les camphènes traités de même fournissent en quantité théorique du formiate de bornéol toujours inactif, le camphène ne se polymérisant pour ainsi dire pas. Il est vraisemblable que le camphène dextrogyre de l'essence d'aspic est associé à du térébenthène qui a pu fournir du diterpilène.

Il est utile de noter que le camphène a été trouvé par moi dans l'essence d'aspic (*Lavandula spica*) qui renferme une proportion notable de bornéol. M. Oliviero vient de rencontrer, de même, du camphène dans l'essence de valériane sauvage riche en bornéol. Dans ces deux exemples, le camphène et le bornéol trouvés dans chaque essence sont de même signe optique : dextrogyres pour l'essence d'aspic, lévogyres pour l'essence de valériane. Le camphène trouvé provient sans doute de la destruction d'éthers du bornéol soit pendant la vie de la plante, soit même par la simple distillation de la plante avec l'eau.

En outre, ces analyses montrent la complexité des essences naturelles qui, presque toutes, renferment des térébenthènes bouillant à 158° et des citrènes passant à 178°, et, dans certains cas, du camphène passant vers 158°, carbures ayant tous la même composition $C^{20}H^{16}$.

Depuis ma dernière communication sur l'essence de lavande, M. Barbier a prétendu que le linalol que j'ai extrait de cette essence était seulement isomérique avec le licaréol trouvé par M. Morin dans l'essence de licari kanali; en se basant sur ce que j'ai montré que sous l'action de l'anhydride acétique sur le linalol de lavande, je l'avais transformé en géraniol identique au corps retiré de l'essence de géraniol de l'Inde et non en ce corps trouvé antérieurement dans des conditions identiques par M. Barbier en partant du licaréol, corps nommé par lui *licarhodol*. Il n'y a aucune différence, je le confirme à nouveau, entre le linalol de lavande et le licaréol par suite entre le licarrhodol de M. Barbier et le géraniol de transformation obtenu par moi. Cela résulte d'ailleurs amplement de la comparaison des propriétés du licarhodol signalées par M. Barbier et celles données par moi pour le géraniol de transformation du linalol de lavande, les très légères différences observées tenant uniquement à des traces d'impureté. Depuis M. Barbier paraît revenir sur ses anciennes données dans un travail paru dans ce recueil. Je crois devoir rappeler que j'ai, le premier, signalé la transformation du linalol en géraniol.

**N° 27. — Sur les carbures volatils de l'essence de valériane;
par M. OLIVIERO.**

L'essence de valériane renferme, dans ses parties les plus volatiles, une notable proportion de carbures $C^{20}H^{16}$ que l'on a jusqu'à ce jour assimilés à un térébenthène. En examinant ces fractions, j'ai reconnu qu'elles étaient plus complexes et contenaient du camphène associé au térébenthène.

L'essence, qui m'a été fournie gracieusement par M. Lancelot, n'avait subi l'action d'aucun réactif. Elle avait été obtenue par simple distillation des racines de valériane sauvage, au moyen de la vapeur d'eau.

Cette essence, suivant les années, varie un peu de composition, mais les composés sont les mêmes. Celle de la récolte de 1891 avait une densité de 0,912 et déviait à gauche de -13° le plan de polarisation, sous 10 centimètres d'épaisseur; celle de la récolte de 1893 avait une densité de 0,888 et une déviation de $-8^{\circ}48'$.

Pour éviter toute formation de camphène par destruction par la chaleur des éthers acétiques du bornéol, j'ai traité l'essence pendant vingt-quatre heures à 100° par une solution alcoolique saturée de potasse. Les sels obtenus sont formés, en presque totalité,

d'acétate, avec des traces de valérienate. Le produit, précipité par l'eau, a été fractionné huit fois, à l'aide d'un appareil Lebel à cinq boules, jusqu'à 180°; et, pour les températures supérieures, dans le vide.

5 kilogrammes environ d'essence ont donné les fractions suivantes : de 155 à 159°, 750 grammes ayant une déviation à gauche de $-10^{\circ}40'$; de 159 à 161°, 150 grammes déviant de -12° . Vers 175°, il passe 60 grammes environ d'un liquide déviant de -26° , sous 10 centimètres d'épaisseur, et renfermant un citrène $C^{30}H^{46}$, déjà mélangé de composés oxygénés.

Les portions volatiles vers 157° ont les propriétés organoleptiques et physiques du térébenthène. Mais, traitées par le gaz chlorhydrique sec, elles fournissent un monochlorhydrate solide ayant un pouvoir rotatoire dextrogyre $[\alpha]_D = +10^{\circ}$, inverse de celui du carbure générateur. J'y ai recherché la présence du camphène, en employant le procédé de M. Bouchardat. J'ai ainsi obtenu, par l'action de l'acétate de potasse à 100° sur ce chlorhydrate, un mélange de carbure et de monochlorhydrate inaltéré, que j'ai séparés par distillation dans le vide.

Le carbure purifié distille à 158° comme le térébenthène; il cristallise dans un mélange de glace et de sel; et, par un essorage, on en retire du camphène suffisamment purifié pour ne fondre qu'au-dessus du zéro. Ce carbure est lévogyre; $\alpha_D = -21^{\circ}$ sous 0^m,10 d'épaisseur.

Le monochlorhydrate non décomposé n'a plus d'action sur l'acétate de potasse alcoolique ni sur la potasse alcoolique à 100°. Il est lévogyre; $[\alpha]_D = -25^{\circ}$, c'est-à-dire de sens contraire au mélange de chlorhydrates de térébenthène et de camphène primitif $[\alpha]_D = -10^{\circ}$.

Il est identique au camphre artificiel du térébenthène gauche.

Il nous semble résulter de ces faits que l'essence de valériane sauvage renferme simultanément deux carbures $C^{30}H^{46}$ bouillant tous les deux à 157-158°, un camphène faiblement lévogyre et du térébenthène gauche, ainsi qu'une certaine quantité d'un citrène peu actif lévogyre.

Je rappelle que pendant la fabrication de l'essence de valériane on recueille des quantités notables d'acide valérianique. Il n'y aurait rien de surprenant que cet acide provint de la destruction d'un valérienate de bornéol qui, par la même occasion, aurait fourni du camphène. De plus, par la saponification des éthers du bornéol gauche existant dans l'essence je n'ai guère recueilli que de l'acide acétique à peu près pur, exempt presque totalement d'acide valé-

rianique. Il semblerait, d'après cela, que l'éther valérianique aurait contribué pour la plus grande partie à la formation du camphène.

N° 28. — Sur la caséine et le phosphore organique de la caséine;
par **M. A. BÉCHAMP.**

Je me propose de démontrer que la caséine est un principe immédiat défini et qu'elle est phosphorée.

C'est une question encore controversée que celle de savoir si le soufre lui-même existe à l'état organique dans l'albumine, la caséine et les albuminoïdes en général; quant au phosphore, on a, depuis longtemps, renoncé à l'y admettre à ce titre; les uns admettant que celui que l'analyse y avait révélé n'y existait qu'accidentellement, comme impureté, à l'état de phosphates de magnésie, de chaux; les autres supposant que ces phosphates sont partie intégrante nécessaire de leur molécule, ce qui a conduit à croire que la caséine laisse nécessairement des cendres à l'incinération.

Mulder ne doutait pas que les matières albuminoïdes ne fussent phosphorées.

En fait, cependant, on n'avait jamais obtenu la caséine et d'autres matières albuminoïdes totalement privées de matières minérales, telles qu'elles ne laissassent plus de cendres à l'incinération. De cette impossibilité, admise comme indiscutable par les savants qui admettent un phosphate métallique comme partie intégrante de la molécule de caséine, par exemple, on a conclu que le phosphore et même le soufre n'y existent jamais qu'à l'état de phosphate et de sulfate à base minérale.

Relativement au phosphore, j'avoue, sans embarras, que j'ai cru, moi aussi, que Mulder s'était trompé et que la caséine bien pure, par exemple, quoique exempte de phosphates métalliques comme ne laissant pas de cendres à l'incinération, n'est point phosphorée; si bien que les recherches, objet de ce mémoire, ont été entreprises avec l'idée préconçue que je viens d'exprimer. Elles ont prouvé, au contraire, que la caséine est vraiment phosphorée et, en outre, sulfurée, bien qu'exempte de matières minérales et ne laissant pas de cendres.

Cependant, pour l'objet que j'ai en vue, il ne suffisait pas d'avoir obtenu la caséine totalement privée de phosphates métalliques. Pour donner à mon travail la signification la plus haute, il fallait d'abord prouver qu'elle constitue bien une espèce chimique stable, des mieux caractérisées, ce qui avait été contesté.

Ici un court historique préliminaire est indispensable.

Dans un mémoire présenté à l'Académie des sciences (1), j'avais démontré, contre l'hypothèse de l'unité *substantielle* des matières albuminoïdes, la *pluralité spécifique* de celles-ci, en en définissant un grand nombre comme autant de principes immédiats irréductibles les uns aux autres. Le lait de vache, par exemple, contient trois de ces principes immédiats : la caséine, la lactalbumine, la galactozymase. Eh bien, c'est le mélange de ces trois corps qui a été analysé comme caséine par plusieurs savants. Ces trois substances, je les avais démontrées absolument distinctes et distinctes aussi des albumines et zymases du sang et du blanc d'œuf. Cependant on a soutenu, depuis, que la caséine pouvait, au contact de l'eau, se transformer d'elle-même en substances albuminoïdes solubles qui seraient précisément de celles qu'on trouve dans le lait. J'ai besoin de redresser cette erreur, sans quoi mon travail n'aurait plus la signification qu'il doit avoir. Il importe donc de préciser.

Plus tard, contre l'opinion admise, j'ai démontré que la caséine n'existe pas à l'état libre, en suspension et en dissolution, dans le lait de vache, mais que cette substance est un principe immédiat naturellement insoluble, qui n'existe dans le lait, en dissolution parfaite, qu'à l'état de caséinates alcalins et alcalino-terreux solubles (2). J'ai démontré enfin, contre l'opinion du même savant, qu'il n'existe jamais de phosphate de chaux tribasique libre en suspension dans le lait. J'avais d'ailleurs, dans mon mémoire à l'Académie des sciences, démontré que le phosphate de chaux produit avec la caséine une combinaison qui est soluble dans l'ammoniaque étendue et qui peut contenir jusqu'à 2 0/0 de ce phosphate. Le fait que la caséine peut se combiner avec le phosphate de chaux me montrait bien que ce sel était étranger à sa molécule ; d'ailleurs, j'avais déjà obtenu la caséine tellement pure qu'elle laissait à l'incinération moins de 0,1 0/0 de cendres.

Les phosphates que l'on trouve dans les cendres, les phosphates de chaux et de magnésie en particulier, bien qu'insolubles, ne sont donc pas libres dans le lait et en suspension dans cette humeur et pouvant s'y déposer comme le ferait un précipité. En réalité, ils y existent en dissolution ou comme partie constituante des éléments anatomiques, globules et microzymas laiteux. Je démontrerai même, plus loin, qu'ils y existent, pour la plus grande partie, en

(1) Mémoire sur les matières albuminoïdes (*Recueil des savants étrangers*, t. 48, n° 3).

(2) Conférences à la Société chimique de Paris (*Sur le lait*, 1889 et 1890).

une sorte de combinaison physiologique avec une substance organique différente de la caséine et des deux autres albuminoïdes qui l'accompagnent.

Ces observations et ces résultats, qui me montraient les phosphates minéraux étrangers à la constitution chimique de la caséine, puisque l'on pouvait obtenir celle-ci pouvant en retenir seulement des quantités variables tendant vers zéro, m'ont fait concevoir la possibilité de l'obtenir chimiquement pure, ne laissant plus de cendres proprement dites après sa combustion.

La connaissance plus exacte de la caséine et les faits que je vais faire connaître sont nécessaires pour comprendre que la possibilité que j'ai d'abord entrevue peut devenir une réalité, et ensuite que, vraiment, cette substance est un principe immédiat phosphoré.

La caséine et sa préparation à l'état pur.

En premier lieu, contrairement à ce que l'on croyait généralement d'après Berzélius, la caséine n'est point une matière soluble que les acides coaguleraient, c'est-à-dire rendraient insoluble ; elle est, au contraire, naturellement insoluble, formant, ainsi qu'il sera démontré, des caséinates solubles avec les alcalis et avec la chaux. Ce sont ces caséinates qu'on a considérés comme étant la caséine soluble coagulable par les acides. Mais, en réalité, de ces caséinates, soit tels qu'ils existent dans le lait, soit purs, tels qu'on les obtient par synthèse, la caséine est exactement précipitée par une proportion équivalente d'acide acétique, comme le serait un acide insoluble dans les mêmes conditions ; or, c'est ce précipité d'ordre purement statique qu'on a appelé caséine coagulée, appelant *coagulation* ce qui n'est qu'une simple *précipitation*, par déplacement, d'un corps naturellement insoluble. Et il sera démontré que la caséine, incoagulable par les acides, est aussi incoagulable par la chaleur.

Sur une cause d'impureté dans la préparation de la caséine. — Mais si la caséine n'est pas coagulable par la chaleur, la lactalbumine et la galactozymase, qui l'accompagnent dans le lait de vache, le sont : de là une cause d'impureté dans la préparation de la caséine ; voici comment :

L'incoagulabilité pour la caséine libre consiste en ce que sa solubilité dans le sesquicarbonate d'ammoniaque reste entière après l'action de la chaleur ; au contraire, la lactalbumine et la galactozymase, naturellement solubles à l'état de liberté, se coagulent au-dessous de 100°, c'est-à-dire que, pour elles, la coagulation a pour

effet de les rendre insolubles et dans l'eau et dans le sesquicarbonate d'ammoniaque.

La conséquence qui découle de là, c'est que, dans le procédé ancien, où l'on chauffait le lait à l'ébullition pour le *coaguler* par un acide, la caséine précipitée était nécessairement mêlée avec les produits réellement coagulés de la lactalbumine et de la galactozymase. Or, il n'y a pas de moyen d'en purifier la caséine et, par conséquent, de priver celle-ci des phosphates entraînés dans le coagulum de lactalbumine, etc.

Il faut donc se garder de chauffer le lait. Il faut, au contraire, le faire refroidir et l'employer aussi frais que possible avant de précipiter la caséine par l'acide acétique; et la quantité de celui-ci est exactement celle qui est nécessaire pour saturer les bases auxquelles la caséine et la lactalbumine sont unies dans le lait, soit environ 2^{cc},9 d'acide acétique monohydraté par litre de lait moyen. La précipitation de la caséine est totale dès que le lait, additionné peu à peu d'acide acétique, fait virer le papier de tournesol à la teinte pelure d'oignon, absolument comme lorsqu'on sature un carbonate par un acide (1).

La caséine déplacée dans ces conditions ne forme pas une masse agglomérée, comme lorsqu'on la précipite du lait à chaud, masse vulgairement appelée coagulum; mais elle se sépare en un précipité volumineux entraînant les globules et les microzymas laitieux. La lactalbumine et la galactozymase restent en dissolution avec la plus grande partie des phosphates. Le magma que forme la caséine avec les globules laitieux est jeté sur plusieurs filtres, car la filtration est longue. Après deux ou trois lavages à l'eau, la masse détachée des filtres est délayée dans une quantité d'eau double du volume du lait employé et traitée par une dissolution de sesquicarbonate d'ammoniaque pour redissoudre la caséine, en employant assez pour que le mélange devienne très légèrement alcalin. La solution, troublée par les globules laitieux restés en

(1) On a beaucoup écrit sur l'acidité ou l'alcalinité du lait. En réalité il n'y a pas d'acide libre dans le lait, et dans ce sens le lait n'est jamais acide; en voici une preuve décisive : lorsqu'on ajoute à un lait de vache, qui fait virer légèrement au rouge le papier de tournesol, la moitié environ de la quantité d'acide acétique nécessaire à la précipitation totale de la caséine, aucune trace de caséine n'est précipitée, le lait reste liquide n'affecte le papier de tournesol guère plus qu'auparavant; c'est peu à peu, en ajoutant le reste de l'acide nécessaire, que le virage passe du rouge vineux à la nuance pelure d'oignon. Le lait qui influence légèrement le papier de tournesol est celui qui contient un bicaseinate; celui qui semble bleuir le papier de tournesol rouge contient les caseinates neutres et un carbonate.

suspension, est versée sur plusieurs filtres, car la filtration est encore plus lente.

La solution de caséinate d'ammoniaque filtrée est, à son tour, précipitée par l'acide acétique en quantité nécessaire : la caséine se sépare alors comme un précipité ordinaire qui s'agglomère un peu et qu'on peut laver par décantation.

Après quatre redissolutions par le sesquicarbonate dans les mêmes conditions et reprécipitations par l'acide acétique, la caséine est généralement pure, ne laissant plus, à l'incinération, une quantité de cendres appréciable sur un gramme. L'eau de la précipitation filtrée ne précipite plus par l'alcool, ce qui prouve que la lactalbumine et la galactozymase, entraînées par la caséine, ont été enlevées par les lavages : les dernières eaux de lavage ne doivent même plus louchir par l'addition d'un volume double d'alcool à 94°.

Mais que sont devenus les phosphates et comment sont-ils éliminés ? Nous le verrons ; voici d'abord les caractères de la caséine pure.

Caractères et propriétés de la caséine pure.

La caséine est pure lorsque les eaux-mères de la reprécipitation, additionnées de trois volumes d'alcool à 90°, ne se troublent plus, et lorsque la caséine incinérée produit un charbon difficile à brûler ne laissant pas de cendres.

La caséine, précipitée des dissolutions concentrées de caséinates, forme une masse plus ou moins agglomérée de flocons volumineux, blanc mat qui se tassent, et qui, desséchée, prend l'aspect corné des albuminoïdes insolubles en général. Lorsqu'on la déplace des dissolutions étendues des mêmes caséinates, elle se dépose en flocons légers qui, desséchés, prennent le même aspect corné, mais qui, lavés à l'alcool concentré et ensuite à l'éther et rapidement séchés dans le vide sec, se présentent sous l'aspect d'une poudre floconneuse blanche et légère.

Solubilité, quasi-fusibilité et incoagulabilité de la caséine. — La caséine récemment précipitée, absolument privée d'acide acétique par un lavage prolongé, encore humide, est un peu soluble dans l'eau, et cette solution rougit lentement le papier de tournesol à la façon de l'acide carbonique ; mais la solubilité est fonction du temps et de la température. J'ai obtenu ainsi des dissolutions contenant depuis 0^{sr},24 jusqu'à 1^{sr},005 de caséine par 1,000 centimètres cubés, entre 15 et 25°. Pour obtenir le maximum de solubilité, il faut broyer la caséine dans l'eau pour la diviser. Le nombre de 1,005 0/00 avait été obtenu à 20° après cinquante-deux heures d'infusion.

Lorsque la caséine délayée dans l'eau est chauffée au bain-marie, on remarque qu'elle se ramollit ; vers 90 et 100°, elle forme une masse molle, presque coulante, qui se colle aux parois du vase. L'eau qui se sépare ainsi, saturée de caséine et filtrée, contient jusqu'à 2^{gr},27 de caséine par 1,000 centimètres cubes.

Ces solutions ne coagulent pas par la chaleur, restant limpides. Lorsqu'elles sont étendues, elles ne louchissent pas même par l'addition d'un égal volume d'alcool à 90° C. Les plus concentrées louchissent et finissent par laisser déposer quelques flocons.

Elles ne précipitent pas par l'acétate neutre de plomb. L'extrait de saturne, ajouté avec précaution, produit à peine un léger louche ; mais si l'on ajoute une trace d'ammoniaque pour saturer la caséine, il s'y produit un précipité floconneux d'autant plus abondant que la solution était plus concentrée.

Quant à la caséine qui a subi la fusion dans l'eau à 100°, elle durcit en refroidissant, peut être pulvérisée et reste intégralement soluble dans l'eau et le sesquicarbonate d'ammoniaque. Il convient de noter que la caséine sèche n'est pas fusible. Est-ce un hydrate qui fond ?

Il convient de noter que, pour la caséine, corps naturellement insoluble dans l'eau, l'incoagulabilité résulte du fait de la persistance de sa solubilité dans l'eau et le sesquicarbonate d'ammoniaque avec conservation de toutes ses propriétés.

Pouvoir rotatoire de la caséine. — Une solution aqueuse aussi concentrée que possible à 20° est observable dans un tube de 50 centimètres. Le pouvoir rotatoire de la caséine en solution aqueuse a été donné à l'aide des nombres suivants, calculé par la formule de M. Berthelot :

$$\alpha_d = -0^{\circ},592, \quad l=5, \quad r=100^{\circ}, \quad p=0^{\text{gr}},1005; \quad [\alpha]_d = -117^{\circ},7.$$

En solution alcaline, potasse, soude, ammoniaque, le pouvoir rotatoire, qui est celui des caséinates correspondants, est compris entre :

$$[\alpha]_d = -110 \text{ et } -133^{\circ}.$$

La caséine est soluble dans l'acide acétique, et son pouvoir rotatoire dans ce dissolvant, qui est celui d'une combinaison acétique, est toujours inférieur à celui dans les dissolutions alcalines.

Le pouvoir rotatoire de la lactalbumine et celui de la galactozymase sont beaucoup moindres que celui de la caséine dans les mêmes conditions.

Action de la chaleur sur la caséine. — La caséine séchée à l'air

peut retenir jusqu'à 16,5 0/0 d'eau qui se dégagent à 140°. La caséine séchée dans le vide retient 2,02 0/0 d'eau qu'elle perd à 140°. La dessiccation à 140° a lieu sans trace apparente de fusion, la caséine conservant toutes ses propriétés, restant soluble dans l'eau et le sesquicarbonate d'ammoniaque.

Mais si l'on soumet la caséine, séchée à 140°, à une température supérieure, elle subit une altération très remarquable. De 145 à 150°, environ 66 0/0 deviennent insolubles dans les solutions alcalines, et si la température est de 150 à 155°, la quantité du produit insoluble peut s'élever à 93 0/0 (1). L'insolubilité qui résulte ainsi de l'action de la chaleur n'est point une coagulation cependant, car l'action prolongée de la température à ce degré détermine un dégagement d'ammoniaque avec déshydratation et production d'autres corps qui possèdent encore le caractère albuminoïde.

Dans une expérience où 60 grammes de caséine, chauffée pendant quatre heures à 150-155°, avaient produit 51 grammes du corps insoluble, soit 85 0/0, le traitement pour isoler ce corps a fourni des substances solubles dans l'eau, dans l'eau alcalinisée de sesquicarbonate d'ammoniaque, et dans l'eau ammoniacale à froid et à chaud.

Parmi les corps isolés au moyen de ces dissolvants, il en est qui sont solubles dans l'eau et dont les pouvoirs rotatoires étaient :

$$[\alpha]_D = -36,7, \quad [\alpha]_D = -41, \quad [\alpha]_D = -64, \quad [\alpha]_D = -80,$$

et aucun de ces corps n'était coagulable par la chaleur et tous se comportaient à l'égard du réactif de Millon comme de véritables albuminoïdes.

Il en est d'autres : le corps dissous par le sesquicarbonate et qui est précipitable par l'acide acétique de cette dissolution; celui qui est dissous par l'ammoniaque, également précipitable par l'acide acétique; qui sont insolubles dans l'eau; le premier et le second sont également solubles dans les solutions étendues de sesquicarbonate d'ammoniaque; mais, tandis que celui-là a pour pouvoir rotatoire : $[\alpha]_D = -86$, le second a $[\alpha]_D = -126$, en solutions alcalines. Le dernier produit avait les caractères de la caséine comme il en a le pouvoir rotatoire : il y en avait 0,32 pour 51 grammes du corps insoluble dans les dissolvants employés.

Il y a même à noter que ces corps, sauf celui retiré par le traite-

(1) Mémoire sur les matières albuminoïdes (*Recueil des savants étrangers*, t. 28, n° 3).

ment à l'eau, qui a laissé une trace de cendres sur les 0^{gr},22 de matière formée, n'ont laissé aucun résidu à l'incinération.

Pendant ces traitements, la matière insoluble se gonfle énormément et se trouve être friable entre les doigts. Après les traitements que je viens de décrire, lorsque l'eau ammoniacale à chaud ne dissout plus rien, on achève le lavage à l'eau, à l'eau aiguisée d'acide acétique et, enfin, à l'eau bouillante.

Caractères du corps insoluble résultant de l'action de la chaleur sur la caséine. — Lorsqu'il a été purifié comme il vient d'être dit, ce corps est mis à sécher; le volume de la matière sèche est certainement à peine le vingtième de la matière gonflée égouttée.

Cette matière est toujours colorée, jaunâtre; elle n'est pas la caséine coagulée, car, à l'analyse, elle fournit moins d'azote et, nous le verrons, moins de phosphore. Mais cela résulte surtout de la comparaison du pouvoir rotatoire moyen des produits de la digestion de la caséine et du pouvoir moyen des produits de la digestion du corps insoluble. En effet :

| | |
|--|---|
| Pouvoir rotatoire moyen de la caséine
digérée | $[\alpha]_D = -101^{\circ} \text{ à } -112^{\circ} (1)$ |
| Pouvoir rotatoire moyen du corps in-
soluble digéré | $[\alpha]_D = -46^{\circ} \text{ à } -48^{\circ}$ |

Le corps dont il s'agit est donc un terme de la décomposition de la caséine par la chaleur et non pas une simple modification, et il est un terme de cette décomposition qui paraît être un vrai dédoublement.

Sur la fonction acide de la caséine et sur les combinaisons de celle-ci avec les alcalis et avec l'acide acétique. — La caséine rougit-elle le tournesol et possède-t-elle la fonction acide? Ces questions méritent d'être résolues, car on pourrait toujours soutenir que la faible réaction acide sur le tournesol qu'elle produit, que Rochleder avait déjà constatée sur la caséine telle qu'on la préparait alors, ne lui appartient pas en propre, mais à la trace d'acide qu'elle retiendrait. On avait fait la même objection à Ad. Wurtz touchant son albumine soluble (2). La caséine, comme l'albumine, il est vrai, contracte combinaison avec l'acide acétique; mais ces combinaisons sont d'une grande instabilité en présence de l'eau qui les décompose, de façon que, par évaporation ou par distillation, tout l'acide

(1) Pour la manière de déterminer les pouvoirs rotatoires moyens des produits des digestions gastriques des albuminoïdes, voir mémoire cité au *Recueil des savants étrangers* (t. 28, n° 3, p. 387 et suiv.).

(2) *Annales de chim. et de phys.*, 3^e série, t. 12, p. 217.

peut être expulsé. Or, la caséine, quoi que l'on fasse, rougit toujours le tournesol, mais jamais à la façon de l'acide acétique; elle ne rougit jamais qu'à la façon de l'acide carbonique sous la pression normale de l'atmosphère.

Mais voici la preuve décisive que la caséine rougit le tournesol et possède la fonction acide.

La caséine pure forme avec la potasse, la soude, l'ammoniaque, la chaux, la baryte, des caséinates solubles. Or, on peut obtenir des caséinates dont la dissolution contient deux fois plus de caséine que d'autres. Eh bien, les dissolutions qui contiennent deux fois plus de caséine, par un contact prolongé, font virer le papier de tournesol au rouge, un peu moins rouge que le vineux; or, on ne comprendrait pas que l'acide acétique ne se combinât pas avec l'alcali avant la caséine. Donc la caséine rougit par elle-même. Quant aux autres caséinates, ils sont sans action sur le tournesol et sensiblement sans action sur le papier de tournesol rougi.

Il existe donc des caséinates qu'on peut appeler neutres et des bicaséinates ou caséinates acides; et ce fait tranche la question de la fonction acide de la caséine, indépendamment de la réaction sur le tournesol.

J'ai essayé de déterminer la quantité d'ammoniaque nécessaire pour dissoudre la caséine en formant une dissolution neutre aux papiers de tournesol.

Dans une première expérience, pour dissoudre 69^{gr},52 de caséine, séchée à 140°, il a fallu 0^{gr},812 d'ammoniaque, soit 1^{gr},1669 0/0; dans une seconde expérience, il en a fallu 1^{gr},02376 pour en dissoudre 84^{gr},577 d'une autre préparation, soit 1^{gr},21 d'ammoniaque 0/0 de caséine. La première expérience donne 1456,9; la seconde 1404,9 pour le poids de la molécule de caséine. Malgré l'écart, ces nombres donnent une idée de la grandeur de cette molécule. La différence tient sans doute à la fois à la difficulté de dessécher la caséine et de saisir exactement le point de saturation. Quoi qu'il en soit, on voit bien qu'il faut réellement peu d'ammoniaque et des autres alcalis pour dissoudre la caséine, ce qui explique comment il se fait qu'on a cru à l'existence d'une caséine soluble dans le lait.

Les caséinate et bicaséinate d'ammoniaque peuvent, par évaporation à 50°, être obtenus à l'état solide, en plaques vitreuses, conservant indéfiniment leur solubilité dans l'eau.

Les caséinates et les bicaséinates de potasse, de soude, de chaux et d'ammoniaque présentent des propriétés intéressantes qui méritent d'être signalées.

D'abord voici une expérience qui permet de s'assurer aisément qu'il existe des bicaséinates ou caséinates acides. Soit un volume assez grand d'une dissolution, aussi neutre que possible d'un caséinate alcalin; ajoutons-y, goutte à goutte, une dissolution étendue d'acide acétique. La première goutte produira un précipité qui disparaîtra par l'agitation; une seconde, une troisième... goutte produiront le même effet et le précipité se redissoudra, et il en sera ainsi jusqu'à ce que le bicaséinate soit produit; c'est seulement à partir de ce point que le précipité deviendra permanent par l'addition d'une nouvelle goutte d'acide.

Les dissolutions des caséinates alcalins, additionnées d'un assez grand volume d'alcool concentré, restent limpides ou louchissent à peine, mais ne précipitent point. Une très petite quantité d'acétate de soude, sel soluble dans l'alcool, détermine une précipitation immédiate, on dirait une coagulation; mais le précipité recueilli est soluble dans l'eau en présence d'une trace de sesquicarbonate d'ammoniaque.

Les mêmes dissolutions ne coagulent pas par la chaleur, ce qui explique pourquoi le lait bouilli ne coagule pas. Mais l'expérience peut donner l'illusion d'une coagulation; voici comment :

Les caséinates alcalins et alcalino-terreux paraissent moins solubles à chaud. — Lorsque l'on chauffe les dissolutions de ces caséinates, elles louchissent ou se troublent aux environs de 100°. Les dissolutions des caséinates de chaux et de baryte se troublent, et précipitent même, si elles sont suffisamment concentrées, dans les mêmes circonstances; mais par le refroidissement, louches et troubles disparaissent, les précipités se redissolvent et les liqueurs redeviennent limpides. Ces faits qui rappellent ce qui se passe pour les dissolutions de sucrate de chaux ont pu faire illusion; ce sont peut-être eux qui ont fait identifier les caséinates avec les albuminates.

Voici un autre fait qui a pu faire croire à la coagulabilité de la caséine.

Les caséinates alcalins et celui de chaux sont précipités de leurs dissolutions par le sel marin. — Lorsque, à une dissolution de ces caséinates, convenablement concentrée, on ajoute du chlorure de sodium à saturation, celui-ci, en se dissolvant, détermine la production d'un précipité qui s'agglomère en un coagulum. Après plusieurs heures de repos, pour permettre au liquide surnageant de s'éclaircir, on constate que celui-ci louchit à peine par une addition ménagée d'acide acétique, ce qui prouve qu'il n'y existe plus que des traces de caséinate; ce qui est vrai; celui-ci étant tout entier

dans le dépôt, mais il y a deux cas à considérer : celui des caséinates neutres et celui des bicaséinates.

Le dépôt étant recueilli sur un filtre y est d'abord lavé à l'eau pour enlever le sel marin, mais bientôt on constate que la liqueur filtrée précipite abondamment par l'acide acétique et que le dépôt diminue.

Dans le cas d'un caséinate neutre, le précipité se dissout tout entier et la liqueur filtrée est neutre. L'acide acétique en sépare la caséine inaltérée.

Dans le cas des bicaséinates, dont la solution rougissait le papier de tournesol, le précipité ne se dissout pas tout entier, le filtre reste couvert d'une couche de caséine gonflée, et le liquide filtré est neutre au tournesol. Les choses se passent là comme s'il y avait dissociation.

Les caséinates sont donc insolubles, comme le savon, dans une solution saturée de chlorure de sodium.

La caséine a donc une fonction acide et les caséinates peuvent être différenciés des bicaséinates.

Mais de quelle fonction acide se rapproche la caséine ?

L'acide carbonique ne déplace pas la caséine et n'enlève pas la chaux au caséinate de chaux. — En effet, on peut faire passer un courant d'acide carbonique dans l'une quelconque des solutions de caséinates ou bicaséinates sans qu'il se précipite une trace de caséine et, dans le cas du caséinate neutre de chaux, sans qu'il se forme une trace de carbonate de chaux d'abord. La caséine en fonction d'acide est donc un acide plus puissant que le carbonique, du moins sous la pression ordinaire.

Combinaisons de la caséine avec les acides. — J'ai décrit les combinaisons que forme la caséine avec l'acide acétique et avec l'acide chlorhydrique, dans le Mémoire sur les matières albuminoïdes (1). Je rappellerai seulement ici que la caséine peut fixer jusqu'à 34 0/0 d'acide acétique pour former un produit solide par dessiccation sur la chaux vive, à la pression et température ordinaires. La quantité d'acide acétique retenue en desséchant dans le vide, sur la chaux vive, est encore de 24,5 0/0. Le composé avec cette teneur en acide acétique était pulvérisable et sans odeur acétique au sortir du vide. Et cette quantité est encore de 15 0/0 après dessiccation à 130-140°. Ces combinaisons ne rappellent en rien les sels ordinaires d'alcaloïdes, lorsqu'on constate que l'un de

(1) *Recueil des savants étrangers*, t. 28, n° 3, p. 119 et 124.

ces composés contient en acide acétique le tiers du poids de la caséine.

Les solutions acétiques ne précipitent pas par l'alcool.

La caséine se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique étendu à 2/1000; mais si l'on ajoute à la solution de l'acide chlorhydrique concentré, il se produit un précipité; ce précipité est un chlorhydrate qui contient de 9 à 12 0/0 d'acide chlorhydrique.

Une solution concentrée de caséine dans l'acide chlorhydrique à 4 ou 5/1000, précipite par l'alcool à 95° et encore plus complètement par une addition d'éther. Le précipité est un chlorhydrate renfermant 13,9 0/0 d'acide chlorhydrique.

L'acide chlorhydrique fumant dissout la caséine, mais l'eau précipite ces dissolutions et l'on comprend ainsi pourquoi la caséine ne se dissout pas dans l'acide chlorhydrique à 3/100 : c'est qu'il se produit un chlorhydrate insoluble dans l'acide de cette concentration.

Et j'ai constaté que la caséine retirée de ces dissolutions chlorhydriques n'est pas altérée.

On ne peut donc pas dire que les acides coagulent la caséine.

Mais que faut-il penser de l'action coagulante de l'acide lactique si généralement admise?

Voici la réponse :

L'acide lactique précipite les solutions des caséinates exactement comme l'acide acétique, et un léger excès d'acide redissout le précipité comme le fait l'acide acétique. Il faut donc rayer l'action coagulante de l'acide lactique de la science.

L'acide sulfurique étendu précipite aussi la caséine des caséinates, et le précipité est soluble dans un excès; mais si l'acide sulfurique contient une trace d'acide nitrique, le précipité ne se dissout pas tout entier.

C'est que l'acide nitrique, même très étendu ou concentré, qui précipite la caséine des caséinates, ne redissout pas le précipité. Est-ce un nitrate ou un dérivé nitré qui se forme?

C'est sur la caséine ainsi définie comme espèce chimique, que je m'étais proposé de démontrer qu'elle n'était point phosphorée. Or, j'ai abouti à la conclusion contraire en démontrant du même coup qu'elle est sulfurée.

Démonstration que la caséine est un principe immédiat phosphoré et sulfuré. — Pour incinérer ou comburer la caséine, j'ai appliqué un procédé d'incinération déjà ancien, qui avait fait ses

preuves dans son application au dosage des éléments minéraux de la levure de bière (1).

La plus grande difficulté de l'incinération de la levure de bière, c'est la fusibilité de ses cendres, lesquelles contiennent beaucoup d'acide phosphorique libre. Or, l'oxyde de bismuth et son phosphate sont peu fusibles; j'ai donc pensé que cet agent remplacerait avantageusement tous les moyens proposés pour parer à l'inconvénient de la fusibilité des produits de l'incinération. D'ailleurs, le bismuth ne se rencontre jamais dans les matières organiques naturelles; de plus, il satisfait aux deux préceptes de l'analyse qui sont : de ne pas introduire dans l'opération un corps qu'on pourrait avoir à y rechercher et de pouvoir aisément éliminer celui que l'on y introduit.

L'emploi de l'oxyde de bismuth dans l'incinération de la levure m'a permis de confirmer l'analyse des cendres de levure faite par Mitscherlich et d'y découvrir l'acide sulfurique qui avait échappé à l'illustre chimiste, en appliquant l'incinération directe dans l'oxygène. Ce dernier résultat m'a inspiré confiance dans la nouvelle méthode.

Le composé bismuthique dont j'ai fait usage est le nitrate cristallisé et pur.

Avant d'employer ce sel, une expérience à blanc, en incinérant du sucre de canne avec une partie de la provision qui devait servir, prouva qu'il ne contenait ni acide phosphorique ni acide sulfurique. Cela posé, voici les expériences.

I. — La caséine employée laissa à l'incinération directe un charbon spongieux difficile à brûler. La combustion achevée, 2 grammes de cette caséine ont laissé moins de 0^{gr},003 d'un résidu fondu, soit 0^{gr},132 0/0.

Pour l'expérience, j'ai employé 68^{gr},572 de cette caséine séchée à 140°. Après les avoir délayés dans une petite quantité suffisante d'eau pour les dissoudre par la quantité exactement nécessaire d'ammoniaque, j'ai ajouté une solution titrée de nitrate de bismuth contenant 14^{gr},367 d'oxyde. Cette addition donne lieu à la formation d'un volumineux précipité. Toute la masse a été ensuite évaporée à siccité dans une capsule de porcelaine, au bain-marie et achevé de dessécher à l'étuve à 110°, avant de procéder à l'incinération sur un fourneau à gaz; au rouge sombre, la combustion commence et se propage de proche en proche dans toute la masse. Les cendres non fondues n'ont pas la couleur de l'oxyde de bismuth, elles sont assez volumineuses et jaunes.

(1) A. BÉCHAMP, Nouvelle méthode d'incinération des matières végétales et animales (*Comptes rendus*, t. 75, p. 337; 1871).

On sait que G. Chancel a observé que le phosphate de bismuth est insoluble dans l'acide nitrique étendu, même à l'ébullition; il a même recommandé ce moyen comme procédé de dosage. J'ai donc repris les cendres bismuthiques par l'acide nitrique étendu au bain-marie. Il y eut une partie peu abondante des cendres qui refusa de se dissoudre.

Le produit insoluble étant recueilli, délayé dans l'eau, fut décomposé par l'hydrogène sulfuré. Laissé réagir pendant vingt-quatre heures pour être certain d'une décomposition complète, car là devait se trouver l'acide phosphorique si la caséine était phosphorée; après filtration et lavage complet du sulfure de bismuth, l'hydrogène sulfuré étant expulsé par un courant d'acide carbonique, ajouté un peu de nitrate de baryte pour éliminer et rechercher l'acide sulfurique. Le très léger précipité de sulfate de baryte étant recueilli, il se trouva que la liqueur donna un précipité jaune abondant par le réactif de Sonnenschein.

La caséine serait-elle phosphorée? Il fallait donc aussi rechercher l'acide phosphorique dans la partie soluble des cendres. La solution nitrique est à son tour décomposée par l'hydrogène sulfuré. Après la séparation et le lavage du sulfure de bismuth, la liqueur dont l'hydrogène sulfuré avait été expulsé par l'acide carbonique a été à son tour traitée par le nitrate de baryte; le sulfate étant déposé et recueilli sur le même filtre que le premier, les liqueurs saturées d'ammoniaque ont été concentrées au bain-marie pour les réduire à un moindre volume. Or, ces liqueurs, elles aussi précipitaient abondamment en jaune par le réactif de Sonnenschein. En somme, il se trouva que, pour achever la précipitation, il avait fallu employer de ce réactif un volume correspondant à près de 31 grammes de molybdate d'ammoniaque. Tout le précipité jaune, tant de la partie insoluble que de la partie dissoute des cendres, a été réuni pour m'assurer que c'était bien du phosphomolybdate d'ammoniaque.

Ce précipité, qui était d'un beau jaune, après lavage complet, a été traité, selon le procédé connu, pour produire le phosphate ammoniac-magnésien. Celui-ci, devenu bien cristallin, a été recueilli après le temps réglementaire et lavé à l'ammoniaque étendue, de façon qu'il ne contint plus rien d'étranger. Le précipité considéré comme phosphate ammoniac-magnésien, séché à la température ordinaire sur son filtre taré, pesait 3^{gr},44. La calcination, pour le convertir en pyrophosphate, en a dégagé de l'ammoniaque, et le poids du pyrophosphate de magnésie pesait 1^{gr},532; j'ajoute qu'il était parfaitement blanc. Or, par le calcul on trouve que les 3^{gr},44 de

phosphate ammoniaco-magnésien devaient produire 1,558 de pyrophosphate; la différence s'explique par l'incomplète dessiccation du phosphate ammoniaco-magnésien. Il y a donc là un contrôle que je signale à cause de l'importance du sujet.

Mais j'ai voulu être plus certain encore qu'il s'agissait bien là de phosphate et de pyrophosphate. Pour cela, le pyrophosphate a été dissous à tiède dans l'acide nitrique étendu; or, la dissolution, traitée par le nitrate d'argent et ensuite avec précaution par l'ammoniaque très étendue, donne le précipité blanc de pyrophosphate d'argent. Le reste de la liqueur nitrique a été chauffé jusqu'à ce qu'elle devint sirupeuse et cristallisât; alors, en la traitant successivement par le nitrate d'argent et par l'ammoniaque, apparut le précipité jaune du phosphate d'argent ordinaire.

Ces expériences étaient destinées à me démontrer que dans le précipité jaune par le réactif de Sonnenschein, il ne pouvait être question ni d'acide arsénique, ni d'acide silicique qui eussent pu faire illusion. Bref, à moins d'avoir isolé le phosphore lui-même, on ne peut pas être plus certain du fait que l'acide phosphorique, signalé par les réactifs, venait du phosphore de la caséine.

Bien que cette expérience n'ait à mes yeux que la valeur d'une analyse qualitative et que telle ait été mon intention en la tentant, j'ai néanmoins calculé la quantité d'acide phosphorique et du phosphore en centièmes dans la caséine.

| | |
|---------------------------------|--------|
| Caséine employée..... | 68,572 |
| Pyrophosphate de magnésie | 1,532 |
| Acide phosphorique..... | 0,980 |

En centièmes :

| | |
|-------------------------|-------|
| Acide phosphorique..... | 1,429 |
| Phosphore | 0,624 |

Or, le poids des cendres fondues laissées par la caséine, en supposant qu'elles contenaient quelque phosphate, ce qui n'est pas, comme nous le verrons, était tout au plus de 0^{sr},132 0/0, tandis que le dosage donne près de dix fois plus d'acide phosphorique et quatre fois plus de phosphore. Donc l'acide phosphorique trouvé n'existait pas à l'état de phosphate métallique dans la caséine; donc celle-ci contient du phosphore organique, et elle en contient une demi fois plus que Mulder y avait trouvé de soufre. Mais, ainsi qu'il sera démontré, elle est plus phosphorée que cela.

J'inscris ici seulement pour mémoire la quantité de sulfate de

baryte obtenue dans l'expérience ; son poids était de 0^{gr},062. Je ferai remarquer que ce dosage était fautif et pourquoi il l'a été. J'ai donc répété l'expérience, mais en évitant l'emploi de l'acide nitrique pour dissoudre les cendres bismuthiques. Enfin, pour juger de la valeur de la méthode, j'ai fait varier la quantité de caséine à incinérer et celle du réactif bismuthique.

II. — La caséine employée était tellement pure que 1 gramme, séché à 110°, incinéré dans une capsule de platine, après avoir produit le charbon spongieux difficile à brûler, ne laissa pas assez de résidu pour être apprécié à la balance, si bien que la capsule était restée aussi brillante qu'avant l'expérience. Mais pourquoi le charbon de la caséine pure est-il difficile à brûler ? J'ai pensé que cela tenait à l'acide phosphorique produit par la combustion ; mais alors ce charbon doit être acide, ce que l'on peut aisément constater en opérant sur 2 grammes de caséine. L'acide métaphosphorique produit de la combustion, enveloppe donc le charbon dans toutes ses parties et il empêche la combustion parce qu'il est difficile à volatiliser. Et c'est ainsi qu'il est dangereux d'incinérer la caséine pure dans les capsules de platine.

83^{gr},558 de cette caséine, séchée à 110°, sont traités comme pour I. La quantité d'oxyde de bismuth dans la solution titrée employée était de 14^{gr},367, la même que pour I, quoique le poids de la caséine fût plus grand. Le mélange évaporé, séché à 110°, a été incinéré de la même manière en capsule tarée.

Les cendres bismuthiques sont comme pour I, non fondues. La capsule et son contenu étant pesés, les cendres sont dissoutes par l'acide chlorhydrique étendu employé en quantité strictement nécessaire. Il y a une petite quantité de bismuth réduit ; après l'avoir lavé à l'eau, on l'oxyde par l'acide nitrique et, après calcination du nitrate produit, le résidu est aussi repris par l'acide chlorhydrique. Les solutions chlorhydriques et les eaux de lavage sont réunies. Connaissant le poids des cendres après l'oxydation du bismuth réduit et sa calcination, ainsi que le poids de l'oxyde de bismuth employé, on peut connaître l'augmentation produite par la combustion de la caséine ; trouvé :

| | |
|---------------------------|-----------------------|
| Cendres bismuthiques..... | 16 ^{gr} ,100 |
| Oxyde de bismuth..... | 14,367 |
| Augmentation | <u>1,733</u> |

Ainsi, pour 83^{gr},558 de caséine, augmentation 1^{gr},733.

Le bismuth étant enlevé par l'hydrogène sulfuré, le sulfure de

bismuth est absolument lavé à l'eau pure; les eaux du lavage, nécessairement abondantes, saturées d'ammoniaque, ont été évaporées pendant que l'hydrogène sulfuré était expulsé par l'acide carbonique de la solution chlorhydrique. Les liqueurs, réunies au résidu de l'évaporation des eaux de lavage, mesuraient environ 400 centimètres cubes; elles ont été traitées par le chlorure de baryum pour doser l'acide sulfurique, le sulfate de baryte n'ayant été recueilli qu'après vingt-quatre heures lorsqu'il fut bien déposé.

Après avoir enlevé l'excès de baryte par l'acide sulfurique et après saturation par l'ammoniaque, les nouvelles liqueurs, évaporées au bain-marie, ont été réduites à environ 80 centimètres cubes, après filtration, pour enlever un nuage de matières en suspension, et traitées pour phosphate ammoniacomagnésien. Le précipité, bien cristallin, recueilli après vingt-quatre heures sur filtre taré, séché à la température ordinaire, pesait 4^{gr},8, représentant 2^{gr},185 de pyrophosphate. Après calcination, trouvé 2^{gr},23.

En somme, trouvé pour 83^{gr},558 de caséine :

| | |
|--|----------------------|
| Pyrophosphate de magnésie | 2 ^{gr} ,23 |
| Acide phosphorique PO ⁵ | 1,4264 |
| PO ⁵ 0/0..... | 1,707 |
| P 0/0..... | 0,743 |
| Sulfate de baryte | 0 ^{gr} ,243 |
| SO ³ | 0,0834 |
| S..... | 0,0334 |
| S 0/0..... | 0,04 |

Somme de l'acide phosphorique et de l'acide sulfurique :

| | |
|-----------------------|--------------|
| PO ⁵ | 1,4264 |
| SO ³ | 0,0834 |
| | <hr/> 1,5098 |

ce qui donne l'explication de l'augmentation signalée sur le poids de l'oxyde de bismuth employé. La différence 1,733 — 1,5098 = 0,2232, s'explique suffisamment par les erreurs possibles de pesées et par la grandeur de l'équivalent du bismuth.

Remarque. — J'ai été frappé de la grande différence qui existe entre le poids du sulfate de baryte de la première expérience et de la seconde: 0^{gr},062 pour 68^{gr},572 de caséine et 0^{gr},243 pour 83^{gr},558. Cela tient tout simplement à ce que la précipitation du sulfate de baryte se fait mal en présence de l'acide nitrique et de l'acide phosphorique. Enfin, l'abondance plus grande de l'acide phospho-

rique dans la seconde expérience prouve aussi qu'on ne peut pas compter sur l'insolubilité du phosphate de bismuth dans l'acide nitrique dans les conditions de la première expérience, ce phosphate paraissant se dissoudre en présence d'un grand excès de nitrate de bismuth. Tandis que dans les conditions des expériences de G. Chancel, ce phosphate était réellement insoluble dans l'acide nitrique.

Il faut donc renoncer à l'emploi de l'acide nitrique dans la détermination du soufre et du phosphore dans les cendres bismuthiques.

J'ai contrôlé le résultat de la seconde expérience par les suivantes, en employant des poids variés moindres de caséine de différentes préparations et des quantités variables de bismuth. J'ai aussi étudié une modification du manuel opératoire qui précède l'incinération.

III. — Caséine séchée à l'air 2^{gr},50; perte à 140° : 0^{gr},405. Caséine à 140° : 2,095; solution bismuthique contenant 1^{gr},173 d'oxyde de bismuth. Opération conduite comme pour II. Trouvé pour l'augmentation.

| | |
|---------------------------|---------------------|
| Cendres bismuthiques..... | 1,212 ^{gr} |
| Oxyde de bismuth | 1,173 |
| Augmentation | 0,039 |

Il avait fallu oxyder par l'acide nitrique un peu de bismuth réduit avant de peser les cendres après nouvelle calcination; les cendres se sont trouvées entièrement solubles dans l'acide chlorhydrique. Pour le reste, tout comme pour II. Trouvé :

| | |
|----------------------------|---------------------|
| PO ⁵ 2MgO | 0,056 ^{gr} |
| PO ⁵ | 0,0355 |
| P(O ⁵ 0 0)..... | 1,6945 |
| P 0 0..... | 0,7390 |

Remarquer l'augmentation 0^{gr},039 de l'oxyde de bismuth et le poids réel 0^{gr},0355 de l'acide phosphorique.

IV. — Caséine séchée à 140°: 2^{gr},103; solution bismuthique contenant 1^{gr},463 d'oxyde. Trouvé :

| | |
|----------------------------|----------------------|
| PO ⁵ 2MgO | 0,0578 ^{gr} |
| PO ⁵ | 0,03664 |
| P(O ⁵ 0 0)..... | 1,742 |
| P 0 0..... | 0,7606 |

V. — Caséine du lait de Chaumoneel, de vaches soumises à un

régime phosphaté, séchée à 140° : $3^{\text{er}}, 62$. Le procédé a été modifié comme ceci : au lieu de dissoudre la caséine par l'ammoniaque avant d'ajouter le nitrate de bismuth, elle a été fortement oxydée par l'acide nitrique pur, pour la réduire en une masse sirupeuse jaune, ne précipitant pas au moment de l'addition du nitrate, qui contenait $1^{\text{er}}, 173$ d'oxyde de bismuth, moins que pour l'expérience III, avec davantage de caséine. Le mélange, évaporé et desséché comme à l'ordinaire a été incinéré, etc. Trouvé :

| | |
|---------------------------------|----------------------|
| $\text{PO}^5 2\text{MgO}$ | $0,0998^{\text{gr}}$ |
| PO^5 | $0,06327$ |
| $\text{PO}^5 \text{ O/O}$ | $1,748$ |
| P O/O | $0,7632$ |
| $\text{SO}^3 \text{BaO}$ | $0,012^{\text{gr}}$ |
| SO^3 | $0,00412$ |
| S | $0,00164$ |
| S O/O | $0,0455$ |

VI. — Cette expérience a été faite pour savoir jusqu'à quel point on pouvait diminuer la quantité de nitrate de bismuth. Caséine séchée à 140° : $3^{\text{er}}, 592$. Oxydée par l'acide nitrique comme pour la solution bismuthique contenant $0^{\text{er}}, 483$ d'oxyde. Trouvé :

| | |
|---------------------------------|----------------------|
| $\text{PO}^5 2\text{MgO}$ | $0,0853^{\text{gr}}$ |
| PO^5 | $0,05407$ |
| $\text{PO}^5 \text{ O/O}$ | $1,5053$ |
| P O/O | $0,6572$ |

Malgré l'oxydation par l'acide nitrique, l'influence d'une moindre quantité d'oxyde de bismuth paraît donc être défavorable.

C'est donc la marche de l'expérience V, à l'oxydation préalable par l'acide nitrique et l'emploi d'une quantité de nitrate de bismuth dont la teneur en oxyde soit environ le tiers de la caséine à incinérer, qui paraît la meilleure.

Sur le phosphore du produit insoluble du dédoublement de la caséine à $150-155^{\circ}$.

Comme contrôle des déterminations précédentes, il m'a paru intéressant de rechercher le phosphore dans le produit insoluble du dédoublement de la caséine par la chaleur, dont j'ai donné les caractères plus haut. Voici les résultats :

I. — De la caséine déjà pure, ayant fourni le produit insoluble de son dédoublement par la chaleur, avait subi le traitement indiqué

sa purification, c'est-à-dire des lavages prolongés à l'eau, à ammoniaque, à l'acide acétique et encore à l'eau, c'était là un excellent moyen de vérifier le fait de l'existence du phosphore dans la caséine.

Produit insoluble du dédoublement de la caséine par la chaleur, séché à 140° : 9^{gr},56. Il a été oxydé par l'acide nitrique, et le produit sirupeux de l'opération a été additionné de dissolution bismuthique contenant 2^{gr},0524 d'oxyde de bismuth. Trouvé :

| | |
|---------------------------|----------------------|
| Cendres bismuthiques..... | 2,1526 ^{gr} |
| Oxyde de bismuth..... | 2,0524 |
| Augmentation..... | 0,1002 |
| PO ⁵ 2MgO..... | 0,158 ^{gr} |
| PO ⁵ | 0,10016 |
| P..... | 0,043732 |
| P 0 0..... | 0,4574 |

Ce résultat méritait d'être confirmé pour bien établir que le corps insoluble est réellement moins phosphoré.

II. — Le même produit insoluble d'une autre opération, séché à 140° : 6^{gr},969. Oxyde de bismuth dans la solution titrée du nitrate : 2^{gr},932. L'opération a été conduite comme la précédente. Trouvé :

| | |
|---------------------------|---------------------|
| Cendres bismuthiques..... | 3,006 ^{gr} |
| Oxyde de bismuth..... | 2,932 |
| Augmentation..... | 0,074 |
| PO ⁵ 2MgO..... | 0,113 ^{gr} |
| PO ⁵ | 0,07163 |
| P..... | 0,031275 |
| P 0 0..... | 0,4409 |

C'est donc certain, le produit insoluble du dédoublement de la caséine par la chaleur est moins phosphoré que la caséine elle-même, comme il est moins azoté.

Or, puisque le dérivé est phosphoré, la caséine l'est nécessairement.

Il y aura, au sujet de ce résultat, à insister plus loin sur une conséquence qui s'en déduit naturellement.

En attendant, le fait de l'existence du phosphore dans le produit de l'altération de la caséine par la chaleur seule, enlève toute espèce de doute relativement à la nature organique du phosphore de la caséine, voici comment :

On pourrait objecter, pour la caséine, que le phosphore trouvé n'appartient pas à la molécule même, mais que l'acide phosphorique qui a servi à le calculer y existait déjà comme tel, résultant d'une combinaison de caséine et d'acide phosphorique qui se constituerait pendant son extraction et sa purification, l'acide phosphorique provenant des phosphates décomposés par double affinité par l'acide acétique pendant la précipitation. Et cette manière de voir obtiendrait d'autant plus facilement crédit que Berzélius admettait aisément une combinaison de ce genre même avec l'acide acétique.

Mais ce raisonnement tombe devant les deux derniers résultats, puisque dans l'action de la chaleur sur la caséine se produisent des corps solubles que l'eau, le sesquicarbonate d'ammoniaque, l'ammoniaque enlèvent, tandis que le corps insoluble des deux analyses, trouvé phosphoré, était insoluble dans les dissolvants alcalins employés dans sa préparation, de même qu'il était insoluble dans l'acide acétique et dans l'eau des derniers lavages, dissolvants dans lesquels la caséine supposée phosphorique se dissout.

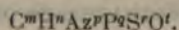
Concluons donc que la molécule de la caséine est phosphorée au même titre qu'elle est sulfurée, azotée, etc.

Et puisque le corps insoluble contient moins de phosphore que la caséine dont il provient, il faut en conclure que les corps solubles qui se produisent en même temps que lui, sont plus phosphorés : ce qui sera recherché.

Réunissons maintenant les résultats des dosages relatifs à la caséine. Il faut d'abord écarter les dosages de la première expérience que j'ai considérée comme qualitative; il faut aussi écarter ceux de la sixième comme ayant été faite en vue d'un renseignement à obtenir. Les quatre autres, très concordants, ont fourni :

| | II. | III. | IV. | V. | Moyenne
en centièmes. |
|------------|-------|--------|--------|--------|--------------------------|
| P 0/0..... | 0,743 | 0,7398 | 0,7606 | 0,7632 | 0,752 |
| S 0/0..... | 0,040 | " | " | 0,0455 | 0,043 |

Les expériences, dont ces résultats sont l'expression, établissent donc d'une manière désormais irrécusable que la caséine est à la fois sulfurée et phosphorée; et on a là le premier exemple d'un principe immédiat naturel à six éléments :



On remarquera sans doute que les deux dosages du soufre, assez concordants, surtout si l'on considère qu'ils ont été faits sur des

quantités fort différentes de caséine, ne sont d'accord ni avec le dosage de Mulder, qui en trouvait 0,4 0/0, ni avec ceux d'autres savants qui en ont trouvé 0,9 et même 1 0/0. Je ne donne pas mon dosage pour définitif, ni celui du phosphore; mais je peux assurer que les dosages des auteurs quant au soufre, ne sont pas acceptables pour la caséine qu'ils n'ont pas analysée à l'état de pureté, analysant comme caséine des mélanges qui n'en contenaient pas même une trace. A l'appui, qu'il me suffise de citer le mémoire de Dumas et Cahours *Sur les matières azotées neutres de l'organisation* (1) : les illustres auteurs préparaient la caséine des laits de vache, de chèvre, de brebis, d'ânesse en chauffant le lait à une température voisine de l'ébullition ou même à l'ébullition avant de déterminer la coagulation par l'acide acétique; quant au lait de femme ils n'en obtenaient la coagulation qu'en y ajoutant son volume d'alcool et en portant le mélange à l'ébullition. Or, j'ai démontré que le lait d'ânesse et celui de femme ne contiennent point de caséine. Quant à la caséine de vache, de chèvre et de brebis, préparée à l'ébullition, elle contenait nécessairement la lactalbumine et la galactozymase vraiment coagulées. Et tout cela, analysé comme caséine, donnait à l'incinération depuis 1 jusqu'à 5,46 0/0 de cendres. Et en faisant cette remarque, applicable aux analyses d'autres savants, ce n'est pas pour critiquer, puisque c'était l'état de la science et que j'ai pu écrire à M. Dumas lui-même, qui l'a publié (2) que jusqu'à mon travail on n'avait vraiment analysé que des mélanges. Enfin, on a analysé comme caséine des corps qui n'étaient que quelque albumine coagulée, par exemple, ce que Dumas a appelé *caséine du sang*, *caséine de la farine*, mélanges au sujet desquels Dumas lui-même se demandait si ce n'étaient pas là des corps albumineux affectant les propriétés de la caséine.

Il suit de là que, s'il y a désaccord entre mon dosage du soufre et ceux de Mulder et des autres chimistes, cela tient à ce que ni l'un ni les autres n'ont connu la caséine pure.

Je tiens donc pour certain, sous la réserve que les dosages doivent être répétés et vérifiés, que le soufre et le phosphore sont des constituants nécessaires de la caséine.

Cette certitude étant acquise, il me paraît possible et utile de tirer de la démonstration une conclusion plus générale, qui, peut-être, ne paraîtra pas prématurée, savoir : que l'albumine du sang l'est également et peut-être aussi les albumines du blanc d'œuf.

(1) *Annales de chim. et de phys.*, 3^e série, t. 6, p. 385.

(2) *Comptes rendus*, t. 77, p. 1525 (1873).

J'ai montré plus haut comment un des produits du dédoublement de la caséine est phosphoré et j'en ai conclu que la caséine devait l'être nécessairement et que le phosphore y existait comme élément constituant élémentaire. Donc, si l'on pouvait démontrer que la caséine a pour origine l'albumine ou plutôt les albumines du sang, il en résulterait que ces albumines ou au moins l'une d'elles est phosphorée elle aussi. Or, la caséine telle que je l'ai définie n'existe pas dans le sang, même dans celui des vaches laitières; de plus j'ai démontré que ni le lait de femme, ni celui d'ânesse ne sont des laits à caséine. La glande mammaire de la vache, pendant la période où elle produit l'humeur appelée le lait, possède donc une fonction spéciale, laquelle consiste à transformer en lait les matériaux du sang que la circulation y apporte; la preuve de cette transformation toute locale nous l'avons, car de même que le sang de la vache laitière ne contient point de caséine, le lait ne contient aucune des albumines du sang; il est donc naturel de considérer la caséine, la lactalbumine et la galactozymase comme les produits de la transformation, par dédoublement ou par synthèse des albuminoïdes du sang, transformation ou synthèse dont les éléments anatomiques vivants de la glande sont les agents. Le même raisonnement s'applique à la sécrétion qui produit le blanc d'œuf dans l'oviducte, le blanc d'œuf ne contenant pas non plus les albumines du sang. Bref, s'il en est ainsi, de ce que la caséine est phosphorée, l'albumine l'est aussi.

L'hypothèse que l'albumine du sang est phosphorée explique des faits restés jusqu'ici sans explication plausible.

Dans un travail sur l'urée dans l'organisme animal, j'ai démontré que cette substance dérivait des albuminoïdes par un dédoublement, résultat d'un phénomène d'oxydation. Dans le même travail, après avoir démontré que les matières albuminoïdes sont des composés amides et amidés, j'ai conçu que l'urée, d'autres bases organiques et composés azotés divers, faisaient partie de la constitution des molécules de ces matières. J'expliquais ainsi que les albuminoïdes sont nécessairement sulfurés en tant que contenant l'acide taurocholique, corps sulfuré de la bile qui, par dédoublement, produit la taurine. Eh bien, la présence du phosphore dans la molécule albuminoïde explique très bien la formation des lécithines par un phénomène d'ordre physiologique plus ou moins semblable à celui qui produit les acides de la bile dans le foie, etc.

Telles sont les conséquences éloignées de la découverte du phosphore dans la molécule de la caséine.

Dans le mémoire sur les matières albuminoïdes, j'ai annoncé

que je m'occuperais de l'analyse élémentaire des diverses et nombreuses espèces de substances albuminoïdes que j'ai appris à isoler et obtenues à l'état de pureté, comme la caséine. La nécessité de ces analyses s'impose d'autant plus que désormais on n'y pourra plus négliger le phosphore. Ce travail déjà commencé sera continué.

Comme épilogue à ce travail, il convient peut-être d'expliquer comment les phosphates sont éliminés pendant la préparation et la purification de la caséine telles que je les ai exposées. Je vais donc le dire rapidement.

Lorsqu'on précipite la caséine du lait frais, la moindre partie des phosphates se trouve dans le précipité, la plus grande partie reste en dissolution dans les eaux-mères de la précipitation, ce qu'on appelle petit-lait, et elle y existe en une sorte de combinaison organique, avec la lactalbumine, la galactozymase, le sucre de lait, les matières extractives et les sels solubles.

Considérons d'abord le petit-lait exactement filtré; il est légèrement acide au tournesol; traité par autant d'alcool à 91° qu'il en faut (2 à 3 volumes), la lactalbumine et la galactozymase sont complètement précipitées avec la combinaison organique des phosphates dont je parlais. C'est dans ce précipité que se trouve la plus grande partie des phosphates que le petit-lait contenait. Le précipité recueilli sur un filtre, lavé bien complètement à l'alcool plus faible et essoré, est repris par l'eau qui dissout la galactozymase et un peu de lactalbumine, ensuite par une dissolution étendue de sesquicarbonate d'ammoniaque, qui dissout presque tout le reste de la lactalbumine et, enfin, par une dissolution très étendue de potasse ou de soude caustique, qui enlève le reste de la lactalbumine. Le résidu insoluble de ces traitements, relativement très abondant, étant absolument lavé à l'eau, est dissous dans l'acide chlorhydrique étendu et, la nouvelle solution, reprécipitée par l'ammoniaque: ce dernier précipité, absolument lavé à l'eau, séché à 100°, est la combinaison organique de phosphates dont je parlais. A l'état humide, après sa précipitation de sa solution chlorhydrique, c'est une masse d'apparence gélatineuse comme un précipité de silice; après la dessiccation à 100°, c'est un corps dur, difficile à pulvériser et difficile à incinérer. A l'incinération, le corps en question a donné le résultat suivant :

| | |
|------------------------------------|---------------------|
| Matière phosphatée organique | 1,805 ^{gr} |
| Matière minérale, phosphates..... | 1,510 |
| Matière organique | <hr/> 0,295 |

En centièmes cette matière organique phosphatée est donc formée comme lui :

| | |
|----------------------------|--------------|
| Phosphates insolubles..... | 83.66 |
| Substance organique..... | 16.34 |
| | <hr/> 100.00 |

Je publierai plus tard l'analyse plus complète de ces phosphates et de cette matière organique, dans un travail d'ensemble sur les laits à caséine et sur les laits sans caséine. On remarquera seulement la résistance de cette matière organique phosphatée à l'action des dissolvants alcalins et sa solubilité dans l'acide chlorhydrique. Et, je le répète, c'est dans cette sorte de combinaison que se trouve la majeure partie des phosphates insolubles du lait. Le reste des phosphates se trouve dans les liqueurs alcooliques en même temps que les chlorures, peut-être des sulfates et le sucre de lait avec les matières extractives.

Naturellement il existe des phosphates dans les eaux-mères de la purification de la caséine. Prouvons qu'avec ces phosphates il n'y a pas d'acide phosphorique libre. Soient les eaux-mères de la première reprécipitation de la caséine provenant de deux litres de lait, environ 75 grammes. Ces eaux-mères évaporées laissent un résidu qui contient encore de la matière organique; incinéré, il laisse des cendres blanches, peu abondantes et non fondues. Ces cendres délayées dans l'eau ne se dissolvent pas, l'eau que la filtration en sépare ne donne rien par le réactif de Sonnenschein : il n'y existe donc ni acide phosphorique, ni phosphate. Quant à la partie non dissoute, elle est soluble sans effervescence dans l'acide nitrique étendu et la solution précipite en jaune par le réactif de Sonnenschein du phosphomolydate.

Dans les redissolutions et reprécipitations successives de la caséine, le résidu de l'évaporation des eaux-mères diminue de plus en plus jusqu'à devenir nul et c'est ainsi que la caséine se trouve, à la fin, purifiée des phosphates.

(Travail fait au laboratoire de M. Friedel.)

N° 29. — Sur la formation de la mannite dans les vins (suite);
par **MM. H. et A. MALBOT.**

II. — Hypothèses qui ont été proposées pour expliquer la formation de la mannite dans les vins.

1° Hypothèse du Dr Carles. — Lorsque M. Carles a trouvé de la mannite dans les vins de figues ou dans des vins coupés avec des vinés de figues, il a cru d'abord que la mannite ne pouvait, dans

un vin, provenir que des figues. L'expérience a montré que le vin et, d'une manière générale, les boissons fermentées pouvaient avoir de la mannite sans figues et c'est d'ailleurs ce que M. Carles a reconnu (1).

2° *Hypothèse du siroco*. — D'excellents esprits ont cru pouvoir expliquer la formation de la mannite dans le vin par l'influence *siroco*, du vent chaud, sur le raisin, avant la vendange. Cette hypothèse se trouve combattue par des expériences de deux ordres.

En premier lieu, M. Blarez, à Bordeaux, a obtenu des vins très mannités avec des raisins qui n'avaient nullement souffert du *siroco* ni simplement de la chaleur. D'autre part, comme l'a constaté MM. Le Banneur, Dandrieu, et moi, les viticulteurs algériens ont obtenu, avec des raisins très *sirocotés*, du vin exempt de mannite, en mouillant, à la cuve, les moûts dans une proportion convenable pour avoir un titre alcoolique de 10°,5 à 11°,5.

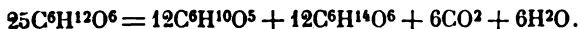
Cette précaution excellente n'est d'ailleurs pas indispensable, car, par une aération judicieuse du moût dans le cours et surtout à la fin de la fermentation, on peut avoir facilement du vin au titre de 14°, exempt de mannite, avec des raisins très mûrs et sans action d'acide tartrique (2).

3° *Hypothèse de la fermentation visqueuse*. — C'est la première hypothèse qui s'est présentée à l'esprit des spécialistes qui avaient reconnu que la mannite pouvait se former dans le vin, en dehors de toute falsification.

Mais cette fermentation est assez mal connue, quoi qu'on dise.

Elle a été surtout étudiée par M. Pasteur, qui observa qu'elle s'effectuait, à 30°, sous l'action d'un ferment en globules ronds de 1,2 à 1,4, réunis en chapelet et accompagnés de cellules à forme irrégulière, un peu plus grosses que les levures elliptiques du vin.

D'après M. Pasteur, les cellules irrégulières produisent de la viscose sans mannite, et les globules ronds donnent nombre égal de molécules de viscose et de mannite, d'après l'équation



Or, dans mes expériences, j'ai vu la mannite se former dans le vin sans qu'il se forme de viscose, et même la mannite n'augmentait que tout autant que le sirop duquel je l'extrayais diminuait. C'est tout le contraire de la fermentation viscoso-mannitique.

(1) *Feuille vinicole de la Gironde*, 13 juillet 1893, et *Moniteur vinicole*, 14 et 18 juillet 1893.

(2) Voir le mémoire détaillé qui sera inséré aux *Annales de chimie et de physique*.

Au surplus, cette fermentation viscoso-mannitique ne se réalise à coup sûr que lorsqu'on a la précaution d'introduire, dans une liqueur sucrée, une décoction de levure de bière faite à chaud.

M. Berthelot, en essayant de produire de la mannite dans ses recherches sur les fermentations des sucres, a constaté que « les fermentations alcoolique, lactique et butyrique des sucres proprement dits » (1) ne lui ont jamais fourni de mannite. Il n'en infirma point, pour cela, les travaux des chimistes à qui ces sucres avaient donné de la mannite; mais ne pouvons-nous dire, à notre tour, que, tout en laissant intacts les travaux faits sur la fermentation visqueuse, nous avons néanmoins obtenu de la mannite sans fermentation visqueuse?

D'ailleurs, non seulement il a été établi par M. Pasteur qu'on peut avoir une fermentation visqueuse sans production de mannite, mais encore on a envisagé le cas où la mannite se produirait sans visqueuse dans les conditions où il semblerait cependant qu'on dût avoir une fermentation visqueuse, et cette formation de mannite sans visqueuse pourrait (2), comme celle de la mannite avec visqueuse, s'effectuer sans intervention d'hydrogène sur le glucose.

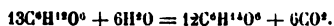
4° *Hypothèse des fermentations par réduction et hydrogénation.* — Cette hypothèse, qu'on énonce souvent d'une manière assez vague, a besoin d'être explicitée complètement. Elle consiste à admettre que les bactéries anaérobies réduisent les corps hydrocarbonés contenus dans le vin, pour vivre aux dépens de l'oxygène et en produisant une source d'hydrogène qui servirait à transformer les glucoses non décomposés en mannite.

Les bases scientifiques sur lesquelles on a appuyé cette hypothèse ne sont pas les véritables. On cite l'expérience de Linnemann. Mais Linnemann a obtenu la mannite en hydrogérant le sucre interverti par l'amalgame de sodium, en milieu alcalin, et non en milieu acide, comme le vin.

M. Bouchardat (3), qui a répété avec succès l'expérience de Linnemann, a opéré aussi en milieu alcalin. D'ailleurs, dans ces deux expériences, la formation de la mannite paraît due au lévulose seulement et non au dextrose, car M. Meunier (4), en opérant « sur du glucose ordinaire et sur un produit blanc pulvérulent livré par

(1) *Ann. de chim. et de phys.*, 3^e série, t. 50, p. 329; 1857.

(2) D'après l'équation suivante, qui a été proposée :



(3) *Ann. de chim. et de phys.*, 4^e série, t. 27, p. 101.

(4) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 7 juillet 1890, p. 49.

le commerce sous la désignation de glucose pur », a obtenu, non pas la mannite, mais son isomère, la sorbite.

Il est vrai que M. Bertrand (expérience inédite) a obtenu de la mannite, à partir du dextrose, en milieu acide ; mais de nombreux œnologues ont constaté que la mannite se forme dans le vin longtemps après l'achèvement de la fermentation et lorsqu'il ne reste plus que de faibles proportions de glucose, que l'on considère généralement, depuis les travaux déjà anciens de Dubrunfaut, comme du lévulose.

Les expériences de Linnemann et de M. Bouchardat, complétées par celles de M. Meunier et de M. Bertrand, montrant que le lévulose a besoin, pour produire de la mannite, d'être en milieu alcalin, on ne peut actuellement invoquer en toute sûreté une analogie purement chimique entre les hydrogénations qui ont donné de la mannite dans les recherches de laboratoire, par voie minérale, et l'hydrogénation qui donne de la mannite dans le vin. Les conditions de réaction et les énergies mises en jeu sont différentes.

(A suivre.)

CHIMIE INDUSTRIELLE.

N° 30. — Procédé Bartlett d'utilisation des minerais galéno-blendeux.

Il existe des gisements considérables de blende et galène argentifères mélangées. Lorsque ces minéraux sont en grains de grosseur appréciable, on peut, après un broyage convenable, mettre en œuvre, pour les séparer, leur différence de densité et soumettre séparément les catégories obtenues aux opérations métallurgiques. Mais très souvent l'union des deux corps est si intime que le broyage ne peut les séparer ; la préparation mécanique devient inefficace, et lorsque le zinc est en proportion considérable, la fusion directe devient difficile, voire même impossible. Une partie du zinc se volatilise dans les régions chaudes du four, entraîne du plomb et de l'argent, créant ainsi des pertes importantes en métaux ; les cadmies qui se déposent dans les parties élevées rétrécissent la section de l'appareil et causent une allure irrégulière. Le reste du zinc passe dans la scorie et lui donne une consistance pâteuse rendant le travail pénible et lent.

Les mines célèbres de Broken-Hill (Nouvelle-Galles du Sud, Australie) contiennent des quantités énormes de sulfures complexes, formés en parties presque égales de galène, blende et pyrite de fer, avec une moyenne de 800 grammes d'argent à la tonne. Jusqu'à présent on n'a traité que les minerais oxydés des parties hautes, reculant devant les frais de fusion de ce mélange, et l'on peut voir sur les carreaux des différentes exploitations des amas considérables de ces sulfures momentanément inutilisés. Beaucoup d'expériences ont été tentées sur place, sans réel succès jusqu'à présent, et l'on ne cite qu'une usine de la région où l'on se soit décidé à fondre ces minerais d'une façon constante, en appliquant le procédé de Freyberg, c'est-à-dire la fusion au four à cuve, après grillage à basse température dans de longs réverbères (11 mètres de long sur 5^m,20 de large), en ajoutant toutefois du minerai oxydé dans la proportion de 1/5. Les scories tiennent jusqu'à 20 0/0 d'oxyde de zinc. Les pertes en plomb sont minimes, et l'on retire 96 à 97 0/0 de l'argent contenu. On consomme en coke 15 0/0 de la charge totale, et les frais permettent un certain bénéfice. Il faut dire que les fondants renferment de l'oxyde de manganèse, ce qui doit certainement faciliter le travail. De plus, la proportion de zinc n'atteignait pas les deux tiers du poids du plomb. Les résultats seraient beaucoup moins heureux dans le cas des sulfures seuls. Le problème n'est pas résolu encore à Broken-Hill, et le champ reste ouvert aux inventeurs qui trouveraient là, par la découverte d'une méthode économique, une ample rémunération de leurs efforts.

L'État de Colorado (États-Unis) produit aussi des minerais de cette nature, et même plus blendeux. *L'Engineering and Mining Journal* décrit, sous le titre de « procédé Bartlett », du nom de son inventeur, la marche suivie à l'usine de Canon-City pour en tirer parti.

Voici d'abord quelques exemples de leur composition :

| Ag en grammes
par tonne. | Pb %. | Zn %. | Fe %. | Cu %. | SiO ² %. |
|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|---------------------|
| 310..... | 30 | 24 | 38 | 0 | 5 |
| 780..... | 18 | 25 | 10 | 0 | 18 |
| 120..... | 2 | 12 | 24 | 18 | 38 |
| 900..... | 15 | 28 | 15 | 6 | 12 |

Le but qu'on veut atteindre est d'enlever le zinc et le plomb par volatilisation, sous forme de fumées qu'on utilise comme couleur, en laissant comme résidu l'argent et les métaux non volatils qu'on

rassemble par fusion dans une matte cuivreuse. M. Bartlett est arrivé à réaliser ce desideratum, après avoir reconnu que lorsqu'on calcine des minerais de zinc argentifères, les fumées de zinc entraînent, dans la plupart des cas, beaucoup moins d'argent qu'on ne l'admet généralement.

Les matières premières nécessaires sont : de la houille bitumineuse, du fer sous forme d'oxyde ou de pyrite, enfin un minerai de cuivre de teneur 3 0/0 environ.

On divise, à Canon-City, les minerais en deux classes : 1° ceux qui tiennent plus de 25 0/0 de zinc ; 2° ceux dont la teneur oscille autour de 22 0/0.

Les minerais à 25 0/0 et plus sont, après broyage et criblage, mélangés intimement avec un volume égal de charbon menu, puis mouillés et étendus dans un four, par charge de 275 kilogrammes, sur des plaques perforées formant grille. On met le feu et on souffle par-dessous du vent à faible pression, sans travailler la charge. Au bout de quatre heures et demie, on obtient une masse fondue renfermant l'argent, les métaux non volatils et un peu de zinc. Les fumées fournies par le soufre, le plomb et la majeure partie du zinc sont recueillies, comme on verra plus loin. La masse fondue est additionnée de minerai de cuivre, de minerai de fer, des fondants nécessaires, et traitée dans un four à cuve, plus allongé que les fours usuels, pour produire une matte cuivreuse argentifère.

Les minerais de la seconde classe sont fondus directement dans un four à cuve spécial, avec additions convenables de minerai de cuivre et de fondants. Ce four a deux rangées superposées de tuyères, à 25 centimètres l'une de l'autre. La rangée inférieure est soufflée par du vent chaud à la pression de 0^m,14 par centimètre carré ; par la rangée supérieure, on introduit du vent froid à faible pression. On brûle un mélange de coke et de houille égal en poids à 25 0/0 du minerai. Le vent des tuyères intérieures agit sur les matières en fusion et volatilise tout le plomb et presque tout le zinc. Les tuyères supérieures ont pour but d'entretenir la combustion et d'empêcher les fumées de se condenser sur les charges descendantes. La scorie renferme de 6 à 10 0/0 de zinc et 20 à 45 grammes d'argent par tonne de minerai traité. Les fumées retiennent en moyenne 30 grammes d'argent par tonne de minerai. La matte cuivreuse atteint jusqu'à 7^{kg},500 d'argent.

Les fumées aspirées par des ventilateurs passent dans des conduites en fer, puis dans de longs sacs, d'où on les extrait pour les purifier. Pour cela, on les chauffe au rouge sombre dans un vase clos, en les mouvant à l'aide d'une vis sans fin. Le produit final est

une poudre blanche renfermant de 35 à 40 0/0 d'oxysulfate de plomb et de 55 à 60 0/0 d'oxyde de zinc, et qu'on vend facilement, paraît-il, comme couleur.

Les pertes en argent varient d'après la constitution des minerais; les minerais pyriteux sont les plus favorables. En général, on recueille de 70 à 85 0/0 de l'argent contenu.

Tel est le procédé Bartlett, qu'on pourrait, semble-t-il, qualifier de solution détournée. Il n'est pas d'une application bien générale; ni le plomb ni le zinc ne sont obtenus à l'état de métaux; l'extraction de l'argent d'une matte cuivreuse n'est pas aussi simple qu'avec du plomb d'œuvre.

Peut-être éprouverait-on certaines difficultés à traiter ainsi des minerais plus plombeux, quoique chargés de blende. La couleur doit être de qualité et de composition assez variables, ce qui peut en restreindre l'écoulement.

Enfin, appliqué à des minerais riches en argent, il est à craindre que le déchet en matières précieuses ne devienne trop considérable. On a essayé, il y a plusieurs années déjà, de traiter le mélange zinc-plomb-argent de la désargentation par le zinc, au four à cuve, avec des fondants, dans le but d'éliminer ce dernier par la scorie et par la volatilisation; mais des pertes très élevées en métal précieux y ont fait renoncer.

Malgré sa latitude plutôt restreinte, il a paru intéressant de décrire ce procédé; l'emploi des deux rangées de tuyères est, croyons nous, encore peu connu.

KN.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Action de l'eau régale sur le sulfure de carbone; SCHLAG-DENHAUFFEN et BLOCH [*Journ. de pharm. et de chim.* (5), t. 28, p. 241]. — En distillant au bain-marie, et cohobant plusieurs fois du sulfure de carbone avec 2 volumes d'eau régale, faite à parties égales, on obtient facilement le chlorure trichlorométhylsulfonique de Kolbe $\text{SO} \begin{smallmatrix} \text{OCCl}^3 \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$ qu'on avait préparé plus difficilement autrefois par l'action de l'oxyde de manganèse et de l'acide chlorhydrique sur le sulfure de carbone.

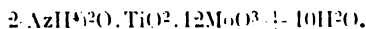
P. A.

Dosage volumétrique des alcalis dans les arsénites alcalins; G. FAVREL [*Journ. de pharm. et de chim.* (5), t. 28, p. 301]. — La méthode est fondée sur cette observation, que l'acide arsénieux est indifférent vis-à-vis de la teinture de cochenille. On peut donc, au moyen d'une solution titrée d'acide, doser les alcalis dans un arsénite au moyen de cette indication. On dosera, comme à l'ordinaire, l'acide arsénieux au moyen de l'iode. P. A.

Sur les acides complexes que forme l'acide molybdique avec l'acide titanique et la zircone; E. PÉCHARD (*C. R.*, 1893, t. 117, p. 788). — De même que l'acide hydrofluosilicique ou le fluosilicate d'ammonium donne, avec le molybdate d'ammonium, un silicomolybdate, de même le fluotitanate et le fluozirconate d'ammonium donneront des titano et des zirconomolybdates.

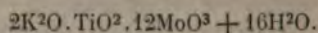
TITANOMOLYBDATES ET ACIDE TITANOMOLYBDIQUE. — 1° *Titanomolybdate d'ammonium.* — Pour préparer ce sel, on ajoute par petites portions du fluotitanate d'ammonium à une solution concentrée de molybdate d'ammonium. La liqueur se colore de plus en plus en jaune à mesure qu'on augmente la proportion du premier sel. Il arrive un moment où cette coloration ne varie plus; on verse alors dans la liqueur un excès d'acide chlorhydrique et l'on voit se déposer un précipité de titanomolybdate d'ammonium.

Ce sel cristallise en petits octaèdres jaunes, agissant sur la lumière polarisée, solubles dans l'eau et les acides, mais complètement insolubles dans les sels ammoniacaux. Cette insolubilité explique pourquoi le sel se sépare quand, dans sa préparation, on verse de l'acide chlorhydrique, la liqueur contenant alors de grandes quantités de chlorhydrate d'ammoniaque. Chauffé, ce sel perd de l'eau et de l'ammoniaque et laisse un mélange d'acide titanique et d'acide molybdique. La séparation de ces deux acides s'effectue très aisément si l'on fait passer sur leur mélange légèrement chauffé un courant d'acide chlorhydrique qui enlève l'acide molybdique et laisse l'acide titanique sous forme de flocons blancs et légers. Ce procédé de séparation a permis de faire l'analyse de ce sel qui répond à la formule :



2° *Titanomolybdate de potassium.* — Une dissolution concentrée et chaude du sel précédent additionnée de chlorure de potassium abandonne par refroidissement des prismes jaunes de titanomolybdate de potassium.

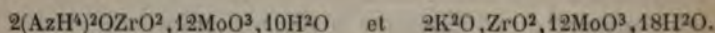
Ce sel s'effleurit rapidement à l'air et sa composition correspond à la formule



3° Acide titanomolybdique. — On peut obtenir une dissolution de cet acide en décomposant par une quantité convenable d'acide chlorhydrique le titanomolybdate mercureux préparé par double décomposition au moyen d'un des sels précédents et du nitrate mercureux. Une préparation plus rapide du même acide consiste à agiter avec de l'éther une dissolution aqueuse de titanomolybdate d'ammonium additionnée d'un excès d'acide chlorhydrique, une couche très dense d'une dissolution étherée de l'acide tombe au fond de la liqueur. Il suffit d'évaporer lentement cette dissolution pour obtenir de beaux octaèdres jaune d'or d'acide titanomolybdique de formule $\text{TiO}^2 \cdot 12\text{MoO}^3 \cdot 22\text{H}^2\text{O}$.

Cet acide fond à 60° et est très soluble dans l'eau.

ZIRCOMOLYBDATES. — Ces sels sont obtenus par un procédé analogue. On a obtenu :



Ces deux sels ressemblent beaucoup par leurs propriétés aux titanomolybdates correspondants; ils ont la même couleur jaune et sont cristallisés, le premier en octaèdres, le second en beaux prismes efflorescents et pouvant avoir plusieurs centimètres de longueur.

P. A.

Sur les méthyltartrates et éthyltartrates alcalins; J. FAYOLLAT (*C. R.*, 1893, t. 117, p. 6307). — Les acides méthyltartrique et éthyltartrique ont été préparés en chauffant pendant trois ou quatre heures au bain-marie le mélange de l'alcool et de l'acide à parties égales.

Les sels ont été obtenus en traitant l'acide par l'alcali caustique ou carbonaté.

Tous ces sels (Li, AzH⁴, Na, K, Ba) se déposent de leur solution aqueuse, à l'état anhydre, sans eau de cristallisation. A cet égard, ils diffèrent notablement des tartrates qui se déposent avec des quantités d'eau de cristallisation variant de une demie à plusieurs molécules.

Déterminations polarimétriques. — Ces divers produits, dissous dans l'eau, ont été l'objet de mesures polarimétriques, réunies dans le tableau suivant :

| compos. | forme
de substance
dans
25 centimètres
cubes. | longueur
du tube en dé-
cimètres = L. | α = déviation
pola-
rimétrique. | $\alpha_{(D)}$ = pouvoir
rotatoire
spécifique. |
|----------------------------|---|---|--|--|
| Acide tartrique | 0,4740 | 2 | +0,61 | +16,1 |
| Acide méthyltartrique | 0,5182 | » | +0,73 | +18,1 |
| Méthyltartrate de Li..... | 0,5370 | » | +1,14 | +26,5 |
| — de AzH ⁺ .. | 0,5777 | » | +1,26 | +26,0 |
| — de Na..... | 0,5952 | » | +0,90 | +21,0 |
| — de K..... | 0,6282 | » | +1,16 | +22,7 |
| Acide éthyltartrique..... | 0,5630 | » | +0,98 | +21,8 |
| Éthyltartrate de Li | 0,5822 | » | +1,34 | +26,8 |
| — de Na..... | 0,6226 | » | +1,20 | +27,5 |
| — de K..... | 0,6625 | » | +1,40 | +21,6 |
| * Éthyltartrate de Ca | 0,6226 | » | +1,21 | +24,3 |
| * — de Ba | 0,7767 | » | +1,26 | +20,2 |

A l'exception des mesures relatives aux sels de calcium et de baryum marquées du signe *, toutes ces observations se rapportent à des solutions contenant le même nombre de molécules dans le même volume. La dilution correspond approximativement à une molécule gramme dans 8 litres d'eau ; et pour les sels peu solubles de calcium et de baryum à une molécule gramme dans 16 litres d'eau. Abstraction faite de ces deux sels, on remarquera que, dans chaque série, les déviations des sels alcalins sont très approximativement égales ; ce qui correspond à un état de dissociation sensiblement le même pour les divers sels d'une même série.

Le peu de solubilité de ces composés dans l'alcool ne permet pas d'effectuer des mesures un peu exactes du pouvoir rotatoire, à l'exception des acides eux-mêmes. Mais en opérant sur des solutions saturées à la température ordinaire, on a pu néanmoins reconnaître que les sels conservent dans l'alcool leur caractère dextrogyre.

P. A.

Sur l'alcool myricique; A. GASCARD [*Journ. de pharm. et chim.* (5) t. 28, p. 49]. — L'auteur a préparé lui-même l'alcool myricique au moyen de la cire d'abeilles, de la cire de carnauba et de la cire de gomme laque. Les trois produits ont été reconnus identiques, et si les auteurs ont donné des caractères un peu différents aux alcools de diverses origines, cela tient à ce que la purification, surtout celle de l'alcool provenant de la cire d'abeilles, est fort difficile.

C'est au moyen de la cire de carnauba qu'on obtient le plus facilement un produit pur.

L'alcool myricique fond à 88°.

A froid, il est très faiblement soluble dans le benzène, l'éther et le pétrole léger; à chaud, il se dissout abondamment dans le chloroforme, l'alcool et la plupart des liquides riches en carbone.

La forme des cristaux varie avec le dissolvant.

Dans l'alcool ce sont de grandes aiguilles très molles qui se feutrent et s'écrasent les unes sur les autres. Dans le benzène, les cristaux sont plus résistants et ont un éclat nacré quand ils sont secs.

L'auteur a préparé plusieurs éthers nouveaux, en chauffant en tube scellé, à 140°, l'alcool avec l'acide ou l'anhydride correspondant. On séparait l'éther en profitant de son insolubilité relative dans l'alcool éthylique chaud. On le faisait cristalliser dans le benzène.

L'éther acétique fond à 73°.

L'éther laurique fond à 69-70°.

L'éther palmitique fond à 75°.

L'éther stéarique fond à 78°.

L'éther arachique fond à 84°.

L'éther cérotique fond à 87°.

L'éther mélistique fond à 92°.

L'éther oléique fond à 65°.

L'éther benzoïque fond à 70° (soluble dans l'alcool chaud).

L'éther oxalique neutre fond à 91°.

L'éther phtalique acide fond à 79° (soluble dans l'alcool chaud).

L'éther phtalique neutre fond à 79° (insoluble dans l'alcool chaud).

P. A.

De la fixation de l'iode par l'amidon; G. ROUVIER (*C. R.*, 1893, t. 117, p. 461). — L'auteur s'est proposé d'étudier d'une façon plus précise que celle indiquée dans les mémoires précédents la fixation de l'iode par l'amidon.

A cet effet, il introduit dans un flacon à l'émeri des volumes déterminés d'une eau amidonnée dont il connaît la teneur en amidon, d'une solution titrée d'iode et d'une dissolution concentrée de chlorure de sodium. On agite, on laisse reposer quelques heures, on décante un volume connu du liquide surnageant, et on y dose l'iode libre par l'hyposulfite. On traite, dans le flacon même, le précipité et le liquide restant par un excès d'hyposulfite titré et on ramène au bleu par une solution d'iode titrée. Au moyen de ces deux expériences, on peut déterminer la quantité d'iode fixée par l'amidon.

On a ainsi obtenu les résultats suivants :

1° Le poids de l'amidon restant le même, ainsi que les autres circonstances de l'expérience, si l'on fait croître la quantité d'iode ajoutée, la quantité d'iode fixée va d'abord en croissant. Si l'on emploie l'iode en quantité suffisante, on obtient un composé dont la teneur centésimale en iode s'éloigne toujours fort peu de la teneur 19,6 0,0, qui correspond à la formule $(C^6H^{10}O^5)^{16}I^5$. Même en employant un grand excès d'iode, on n'a pu obtenir une teneur plus forte.

2° Les poids de l'iode et de l'amidon restant les mêmes, ainsi que les autres circonstances de l'expérience, si le volume du mélange va en augmentant, la quantité d'iode fixée diminue, à condition toutefois que l'on n'ait pas employé une quantité d'iode notablement supérieure à celle qui est nécessaire pour obtenir la teneur 19,6 0,0. Dans ce cas, le volume peut augmenter sans que cette teneur cesse d'être obtenue.

P. A.

Recherches sur la constitution des matières albuminoïdes extraites de l'organisme végétal; E. FLEURENT (C. R., 1893, t. 117, p. 790). — S'inspirant des travaux de M. Schützenberger, l'auteur a soumis à l'action de la baryte le gluten, la gluten-caséine, la gluten-fibrine, la légumine et l'albumine végétale. Les produits de dédoublement sont les mêmes que dans le cas des matières albuminoïdes animales, mais les proportions de ces produits sont différentes.

En effet, sous l'influence de la baryte, dans aucun cas, la quantité d'azote transformé en ammoniac ne correspond à la quantité d'oxalate et de carbonate de baryum : elle est supérieure dans le cas des albuminoïdes de la famille du gluten et inférieure dans le cas de la légumine et de l'albumine végétale.

Or, on sait que le gluten donne comme produit de dédoublement de l'acide glutamique, tandis que la légumine et l'albumine donnent de l'acide aspartique : il est donc probable, comme le pense M. Schützenberger, que c'est au dédoublement, dans la molécule protéique végétale, d'une amide particulière analogue à l'asparagine, qu'on doit la disproportion entre l'azote ammoniacal et les sels barytiques insolubles en même temps que la mise en liberté d'acides libasiques, glutamique ou aspartique, qui, se dédoublant à leur tour, fournissent une nouvelle quantité d'acide carbonique qui vient s'ajouter à celui que la transformation du groupement carbanamide a fourni.

Il ressort, en effet, des nombres fournis dans le mémoire que,

dans le gluten, les proportions d'azote ammoniacal et d'acide oxalique restent à peu près constantes, alors que la quantité de carbonate de baryum augmente avec l'intensité de la réaction.

Dans le cas de la légumine et de l'albumine, le même phénomène s'observe et la quantité de carbonate atteint un chiffre assez élevé pour que la quantité d'azote ammoniacal devienne notablement inférieure à la quantité théorique.

Quant au résidu fixe brut, les chiffres suivants, qui indiquent sa composition élémentaire, montrent que le rapport entre le carbone et l'hydrogène est une expression de la forme C^aH^b ; c'est ce que M. Schützenberger a trouvé pour les matières animales.

| | | | |
|--------------|---|----------------|-------|
| Gluten..... | { | Carbone..... | 49,70 |
| | | Hydrogène..... | 8,37 |
| Caséine..... | { | Carbone..... | 48,55 |
| | | Hydrogène..... | 8,20 |

Quoi qu'il en soit, il est acquis dès maintenant que les matières albuminoïdes animales ont une constitution différente des matières albuminoïdes de l'organisme végétal.

P. A

Dosage de la caféine dans les végétaux; A. GRANDVAL et H. LAJOUX [*Journ. de pharm. et chim* (5) t. 27, p. 545]. — Quelle que soit la substance avec laquelle on opère, le dosage se fait de la même façon :

On pulvérise la drogue assez finement. On en pèse 5 grammes, que l'on place dans une capsule de porcelaine, et que l'on arrose de 5 grammes d'éther à 66° et de 1 gramme d'ammoniaque officinale, préalablement mélangés par agitation dans un tube à essai.

On introduit la masse en la tassant fortement dans un digesteur à épuisement continu, placé sur un bouilleur et relié avec un réfrigérant ascendant. L'épuisement se fait avec 50 centimètres cubes de chloroforme.

On distille la solution au bain-marie. Le résidu doit être parfaitement sec. On lui ajoute 1 centimètre cube d'acide sulfurique au 1/10 et on laisse en contact pendant quelques minutes. L'addition de cet acide a pour but d'empêcher la coloration du produit. On épuise le résidu ainsi acidulé par l'eau bouillante, employée par petites quantités à la fois. Chaque portion est versée sur un petit filtre sans plis, préalablement mouillé. On continue le lavage jusqu'à ce que le liquide ne précipite plus par le tannin. Pendant la filtration, il faut tenir l'entonnoir fermé, sinon la caféine cristallise sur le bord du filtre.

La filtration élimine les matières grasses et résineuses, ainsi que la chlorophylle. Le liquide est à peine jaunâtre. On le sursature par l'ammoniaque et on évapore au bain-marie : la plus grande partie de la matière colorante passée à la filtration se dépose pendant l'évaporation et contracte avec le sulfate d'ammoniaque, une sorte de combinaison insoluble dans le chloroforme. Le résidu sec est repris par le chloroforme; on filtre et on évapore lentement au bain-marie. La caféine est cristalline et incolore.

Quand il s'agit de café torréfié, il faut modifier le procédé pour avoir une substance blanche. Le résidu de l'évaporation de la solution chloroformique est traité par l'eau acidulée et l'eau bouillante, suivant la méthode ordinaire. La liqueur filtrée, très brune, est introduite dans un entonnoir à robinet, alcalinisée par la soude et agitée vivement avec du chloroforme, à plusieurs reprises. Les solutions chloroformiques, évaporées, donnent de la caféine pure.

P. A.

Dosage des alcaloïdes; A. GRANDVAL et H. LAJOUX [*Journ. de pharm. et chim.*, (5), t. 28, p. 99 et 152]. — I. En modifiant légèrement le procédé indiqué dans le mémoire précédent pour le dosage de la caféine, on peut l'appliquer au dosage des alcaloïdes.

On introduit dans un tube à essai 8 centimètres cubes d'éther à 66°, 3 centimètres cubes d'alcool à 95° et 1 centimètre cube d'ammoniaque. On agite vivement et on verse le tout sur la poudre végétale (10 grammes), on triture et on place la masse dans un appareil à déplacement qu'on remplit d'éther. L'appareil des auteurs avait 17 centimètres de longueur sur 2 centimètres de diamètre.

Quand l'épuisement est terminé, ce dont on s'aperçoit en faisant évaporer quelques gouttes d'éther dans un verre de montre, acidulant et traitant par l'iodomercurate de potassium, on traite l'éther, dont il a fallu employer environ 100 centimètres cubes, par 2 centimètres cubes d'acide sulfurique au 1/10 et 3 centimètres cubes d'eau dans un entonnoir à boule. On sépare la couche acide, on lave l'éther à l'eau pure jusqu'à cessation du précipité avec le réactif iodomercurique.

Les liquides acides sont traités à leur tour par la soude dans un entonnoir à boule et épuisés par l'éther, qui laisse l'alcaloïde par évaporation.

Si le liquide acide était trop coloré, on le débarrasserait des matières colorantes par agitation avec de l'éther nouveau.

Si l'alcaloïde est insoluble dans l'éther, on humecte encore la poudre avec le mélange éthéro-alcoolique ammoniacal, mais on continue l'épuisement avec du chloroforme.

II. On peut encore traiter 100 grammes de poudre végétale par 100 grammes de sous-acétate de plomb; on remue et on abandonne le tout pendant cinq minutes pour permettre à la poudre de se bien gonfler. L'acétate de plomb a pour but de donner par double décomposition avec les malates, tartrates, tannates d'alcaloïdes, de l'acétate d'alcaloïde et des sels de plomb insolubles. L'excès d'oxyde de plomb donne des laques avec les matières colorantes et extractives et précipite la plupart des albuminoïdes.

La poudre est fortement tassée dans un appareil à déplacement et on déplace par l'eau; quand celle-ci a gagné le col, on bouche et on attend deux heures. Enfin on enlève le bouchon et on continue le déplacement par l'eau. En général, il faut de 500 à 600 grammes de liquide.

Les liquides réunis sont additionnés d'acide sulfurique. On filtre et on précipite par un excès d'iodure double de mercure et de potassium. On agite et on laisse reposer. On sépare le précipité par un filtre sans plis et on le lave à l'eau. Ce précipité contient, outre les alcaloïdes, de l'albumine et des matières extractives. On peut en dégager l'alcaloïde, soit par le cyanure de potassium, la soude et l'éther, soit, ce qui vaut mieux, en le traitant par le sulfure de sodium au 1/3 en excès. On abandonne le tout pendant une demi-heure, en ayant soin d'agiter de temps en temps, puis on ajoute de l'acide sulfurique jusqu'à franche acidité, on filtre et on lave le précipité de sulfure de mercure.

Le liquide acide, alcalinisé par la soude est ensuite agité avec de l'éther. Comme il se produit une émulsion, on ajoute à l'éther un peu d'huile d'olives.

L'éther est agité avec de l'acide sulfurique au 1/10, puis avec de l'eau. On lave le liquide aqueux avec de l'éther pour le débarrasser de l'huile qu'il renferme, on ajoute de la soude et de l'éther neuf qui s'empare de l'alcaloïde.

P. A.

Dosage chimique des farines ; BALLAND [*Journ. de pharm. et de chim.* (5), t. 28, p. 159]. — Voici les procédés employés au laboratoire central de l'administration de la guerre.

Dosage de l'eau. — 10 grammes de farine sont chauffés progressivement à 105°. On maintient cette température pendant 7 heures.

Dosage des cendres. — On chauffe graduellement dans un moufle pendant 2 heures, 5 grammes de farine.

Dosage de l'acidité. — On traite 5 grammes de farine par 25 centimètres cubes d'alcool fort dans un petit flacon bouché à l'émeri. On agite. On laisse reposer toute une nuit. On prélève le lendemain 10 centimètres cubes de liquide, et on procède au titrage alcalimétrique, en présence de teinture de curcuma, au moyen d'une solution de soude normale à 1/20, contenue dans une burette graduée en dixièmes de centimètres cubes.

Dosage de la cellulose. — Sur 25 grammes de farine, contenus dans une capsule de porcelaine, on verse peu à peu, en agitant, 150 centimètres cubes d'eau acidulée contenant 50 grammes d'acide chlorhydrique fumant pour 1,000 grammes d'eau.

On chauffe à l'ébullition pendant environ 20 minutes et en agitant, de telle sorte que l'eau iodée ne donne plus de coloration bleue.

On jette, en une fois, la liqueur bouillante sur un filtre mouillé, sans plis. Le résidu, égoutté et détaché du filtre, est remis dans la capsule et traité à l'ébullition pendant 15 à 20 minutes par 100 centimètres cubes d'une lessive contenant 100 grammes de potasse caustique pour 100 grammes d'eau. On agite pour éviter la carbonisation sur les bords. On jette sur un filtre sans plis, mouillé; on rince la capsule avec un peu de liqueur alcaline et on continue les lavages à l'eau chaude. On laisse égoutter, on lave à l'alcool, puis à l'éther. On étend la cellulose sur une lame de verre et on pèse.

Dosage de l'azote total. — Dans un ballon de 250 centimètres cubes, on met 0^r,5 de farine, 0^r,5 de mercure et 20 centimètres cubes d'acide sulfurique pur. On porte lentement à l'ébullition que l'on maintient pendant une demi-heure et jusqu'à ce que le liquide soit devenu tout à fait limpide. On ajoute 100 centimètres cubes d'eau au liquide froid. On transvase dans un ballon à distillation de 1 litre, on neutralise par 60 centimètres cubes environ de lessive à 36° Baumé. On ajoute 4 à 5 centimètres cubes de solution saturée de sulfure de sodium. On ajoute un peu de zinc en grenaille et on adapte le ballon à l'appareil distillatoire de M. Schlösing, modifié par Aulwin, on recueille l'ammoniaque dans de l'acide titré.

Dosage du gluten. — On malaxe sous un filet d'eau une pâte faite avec de la farine et de l'eau, préalablement abandonnée au repos pendant une demi-heure.

Dosage des matières azotées insolubles. — On sèche à 105° le gluten étendu sur une lame de verre.

Dosage des matières azotées solubles. — On retranche le poids ainsi obtenu du poids des matières azotées calculées d'après l'azote total, c'est-à-dire en multipliant par 6,25 le poids de l'azote trouvé.

Dosage des matières grasses. — Dans des tubes de 25 centimètres de longueur, bouchés ou liés par du coton ou de la pâte de papier Berzélius, on met 5 grammes de farine non desséchée, de 15 à 20 centimètres cubes d'éther à 65°, on bouche le haut, on laisse en repos pendant trois heures, on débouche et on recueille l'éther dans une capsule tarée; on lave avec 8 à 10 centimètres cubes d'éther.

Dosage des matières sucrées. — On traite 20 grammes de farine par 100 centimètres cubes d'eau dans un flacon bouché. On agite fréquemment. Après six heures, on filtre et on dose le sucre par la liqueur de Fehling.

Dosage de l'amidon. — On chauffe pendant trois heures, on tube scellé, au bain d'eau salée, 0^{gr},5 de farine, 10 centimètres cubes d'eau et 1^{cc},5 d'acide sulfurique étendu (160 grammes d'acide dans un litre d'eau). On dose ensuite avec la liqueur de Fehling. Un autre tube, chauffé six heures, doit donner un résultat concordant avec le premier. On tient compte évidemment de la quantité de matières sucrées dosées précédemment.

P. A.

Sur la température intérieure du pain sortant du four; BALLAND (*C. R.*, 1893, t. 117, p. 519). — Les expériences ont été faites en plaçant, comme l'avait déjà fait M. Aimé Girard (1), des thermomètres à maxima dans l'intérieur des pains avant leur cuisson. La température du four était de 300° à l'entrée du pain et de 265° à la sortie.

Conclusions. — On est autorisé à conclure de ces expériences, faites dans des fours différents, sur des pains et des galettes de poids et de forme variables, avec de la pâte levée ou non levée, que la température de la mie pendant la cuisson du pain atteint de 100 à 102°, celle de la croûte, qui ne peut se former à cette température, étant bien supérieure. Au delà de 100°, la vapeur d'eau emprisonnée dans la croûte se trouve maintenue sous une certaine pression; lorsque cette pression fait défaut par suite d'une fissure de la croûte, la température ne dépasse pas 100°.

P. A.

(1) M. Aimé Girard, au sujet de la note de M. Balland, rappelle (*C. R.*, t. 117, p. 584) que depuis longtemps il avait reconnu que, dans tous les cas, la température intérieure du pain était de 101°.

(N. de la R.)

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE INDUSTRIELLE DU MERCREDI 7 FÉVRIER 1894

Présidence de M. SCHEURER-KESTNER.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidents :

M. le D^r FLORAIN, 17 *bis*, rue Campagne-Première;

M. KLOTZ, 75, boulevard Malesherbes;

M. PONSOT, professeur au lycée Condorcet, 8, rue de Parme.

Est présenté pour être membre résident :

M. BARBIER, 19, rue Louis-le-Grand, présenté par **MM. FRIEDEL**
et **DE BOISSIEU**.

M. GUICHARD expose ses recherches sur l'analyse des levures.

Le dosage des différents éléments de la levure a donné les résultats suivants :

La levure pure récente donne environ 72 0/0 d'eau ou de *matières volatiles*. Elle perd une grande quantité d'eau à l'air et presque tout sur l'acide sulfurique.

La densité de la levure a été déterminée par immersion dans un mélange d'alcool et de chloroforme; on a trouvé 1,180.

Elle ne contient que des traces d'amidon, la quantité de cendres est très variable.

La levure commerciale contient une plus grande quantité d'amidon, généralement 12 à 18 0 0.

Enfin **M. Guichard** décrit un appareil permettant de déterminer rapidement la force de fermentation de la levure.

M. ETAIX présente à la Société un nouvel appareil à épuisement. Cet appareil se compose d'une allonge sur laquelle on a rodé un tube de diamètre assez large. Ce tube porte à l'intérieur un second tube plus petit, recourbé en forme de siphon; la petite branche du siphon est soudée latéralement et établit ainsi une communication

de l'intérieur de l'allonge avec le vase sur lequel elle ~~est fixée~~. L'allonge avec son tube constitue un véritable vase de ~~Tantale~~ que la vapeur peut traverser librement et dans laquelle elle retombe après condensation.

M. AGLOT a déjà exposé à la Société chimique son appareil qui permet de faire par la méthode optique un grand nombre de dosages rapides. M. BÉHAL, au nom de l'auteur, donne la façon de se rendre compte de la quantité de matière colorante contenue dans un vin et aussi comment on peut avoir une donnée sur la qualité de cette matière colorante.

Il expose l'application du procédé au dosage des phosphates et des superphosphates. On élimine l'acide sulfurique avec le nitrate de baryum, l'acide chlorhydrique avec le nitrate d'argent, et on dose optiquement l'acide phosphorique à l'état de phosphate de bismuth, après avoir préalablement ramené les sels de fer au minimum.

La Société a reçu :

La *Chimie organique* de M. Pedro N. Arata, de la Plata ;

Le *Traité de chimie analytique minérale, qualitative et quantitative* de M. L.-L. de Koninck, de Liège ;

Une note de M. E. Salazar, intitulée : *El ielo ge se gonsume en Balparaiso* ;

Les *Annales de chimie et de pharmacologie de Bologne*.

M. SCHEURER-KESTNER présente une note de M. ROSENSTIEHL dans laquelle il réclame la priorité au sujet de la constitution des sels de rosaniline.

M. FRIEDEL présente une note de M. DELANNOY sur le calcul du nombre des isomères d'une chaîne carbonée.

M. DENIGÈS a envoyé une note sur le dosage des composés xanthiques.

SÉANCE DU 9 FÉVRIER 1894.

Présidence de M. SCHEURER-KESTNER.

Est nommé membre résident :

M. BARBIER, 19, rue Louis-le-Grand, présenté par MM. FRIEDEL et DE BOISSIEU.

M. ADAM a obtenu une combinaison définie d'acide borique et de salicylate de soude, analogue au tartroborate. Cette combinaison, extrêmement soluble, ne réagit avec aucun des réactifs de l'acide borique, qui s'y trouve dissimulé.

M. DESGREZ a soumis l'acétylène au procédé d'hydratation directe qui lui a permis de faire la synthèse des acétones à partir de l'eau et des carbures acétyléniques. Il a employé, comme source d'acétylène, l'acide acétylène-dicarbonique qui se décompose, par la chaleur, avec production d'acétylène pur. Cet acide a été chauffé en tubes scellés, à 325°, pendant une demi-heure, avec un excès d'eau. Le contenu des tubes a été soumis à la distillation, et les premières portions ont été condensées dans un flacon vide chauffé à 40° et communiquant avec un second récipient qui renfermait une solution saturée d'ammoniaque dans l'éther.

Le liquide recueilli dans le premier flacon présentait un caractère nettement aldéhydique. Traité à chaud par l'oxyde d'argent humide, il a donné un sel d'argent qui a été caractérisé comme acétate par l'analyse et sa transformation en éther isoamylique.

M. Desgrez n'a pas observé la formation d'aldéhydate d'ammoniaque dans la solution éthéro-ammoniacale.

Il conclut de cette expérience, ainsi que de la solubilité dans l'eau du produit obtenu, que l'acétylène s'hydrate directement, en tubes scellés, avec formation de paraldéhyde.

M. DE CLERMONT présente deux notes de **M. Rossel** : la première relative à l'action réductrice de l'aluminium sur un certain nombre de sels, sulfates, phosphates, etc. ; la seconde relative à l'action du bioxyde de sodium sur l'aluminium.

M. BÉHAL, en son nom et en celui de **M. CHOAY**, expose les recherches qu'ils ont faites sur les éthylphénols. Ils ont préparé les trois éthylphénols par diazotation des amines correspondantes.

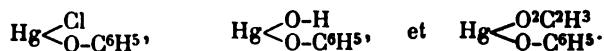
Le paraéthylphénol s'est trouvé identique au corps désigné sous le nom d' α -éthylphénol, et dissemblable du corps désigné sous le nom de paraéthylphénol ; il fond à 46° et bout à 215-216°. Il donne un benzoate bien cristallisé fusible à 59-60°.

L'*o*-éthylphénol bout à 202-203° et donne un benzoate bien cristallisé, fusible à 39°.

Le *m*-éthylphénol fond à - 4° et distille à 214°, il donne un benzoate fusible à 52°.

M. DESESQUELLE expose les recherches qu'il a faites sur les phénolates de mercure.

Il n'a pas réussi à obtenir le phénolate de mercure mais a obtenu à l'état de pureté les corps suivants :



Avec le naphthol β il a obtenu très facilement le naphtolate et les dérivés correspondant à ceux mentionnés ci-dessus.

M. MAUMENÉ entretient la Société de son étude expérimentale de l'acide S^4O^7 .

Cet acide obtenu par M. Villiers et dont l'existence a été bien affirmée d'abord en deux notes publiées aux comptes rendus à plusieurs mois de distance, était l'objet d'une étude de M. Maumené où tous les résultats signalés par M. Villiers ont été confirmés. M. Maumené s'est empressé d'adresser à notre confrère une brochure où l'existence de S^4O^7 était expliquée.

Contrairement à son attente, M. Villiers est revenu sur ses deux notes, a cru devoir déclarer une erreur complète et pouvoir affirmer la composition $\text{S}^4\text{O}^8(\text{HO})^2$.

Parmi les raisons de cette erreur M. Villiers a cru pouvoir offrir l'impureté du brome employé pour l'analyse; mais un calcul simple montre que l'impureté (le chlore désigné par M. Villiers) aurait dû s'élever à 32 0/0 du brome. Ce corps aurait été un *chlorure de brome gazeux* vers $+15^\circ$. Inutile d'insister.

M. Maumené cite une preuve de plus de la formule S^4O^7 . Le sel de soude présente :

1° Si l'acide est S^4O^7 , une pyrolyse donnera

$$\begin{array}{rcl} 2\text{SO}^2 & & + \text{S} \\ 2 \times 32 = 64 & & 16 \end{array}$$

soit un poids d'acide SO^2 quadruple de celui du soufre;

2° Si l'acide est S^4O^8 , un dégagement de

$$\begin{array}{rcl} \text{SO}^2 & & + 2\text{S} \\ 32 & & 32 \end{array}$$

soit poids égaux.

L'expérience répétée cinq fois donne toujours le même résultat; l'acide est bien S^4O^7 . Abandonné et nié par M. Villiers, il appartient à M. Maumené qui lui donne le nom d'acide tétrasulfugique (*g* septième lettre de l'alphabet).

M. BOUCHARDAT a étudié en collaboration avec M. LAFONT les boro-néols de camphène et de térébenthène. Il insiste sur l'isomérisation

de ces deux séries de corps dont la stabilité vis-à-vis de la chaleur n'est pas la même.

La Société a reçu :

Une note de M. C. Lepierre, sur une ptomaïne extraite d'un fromage avarié;

Une note de M. P. Juillard, sur la constitution des huiles pour rouge.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 31. — Appareil à distillations fractionnées; par M. Marius OTTO.

Cet appareil se compose essentiellement d'une série de boules en verre de forme ovoïde, réunies par des tubes de diamètres différents. Ces boules, dont les grands axes sont verticaux, sont étagées régulièrement suivant des droites faisant avec l'horizontale un angle d'environ 20°.

Le fractionnement s'obtient : 1° par la condensation partielle des vapeurs sur les parois de l'appareil; 2° par le lavage méthodique des vapeurs dans les liquides de condensation.

Fonctionnement de l'appareil. — Pour fixer les idées supposons que l'on ait à distiller un mélange de benzène et de toluène.

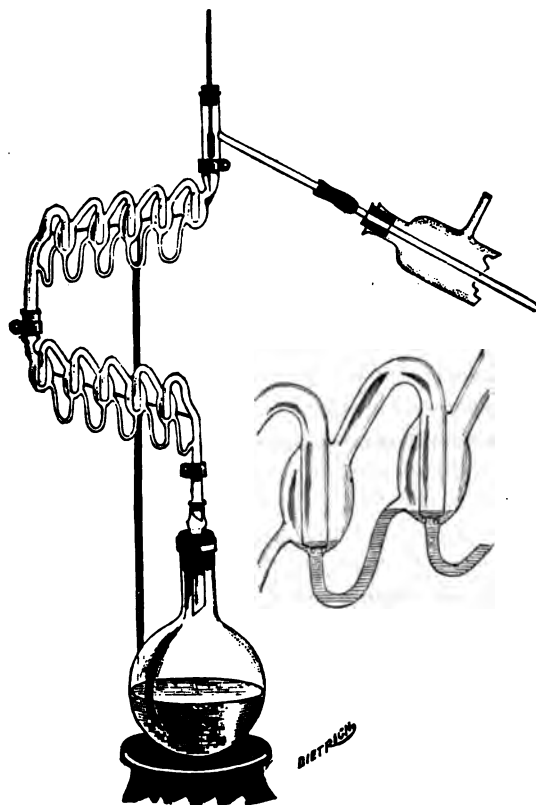
Le liquide à distiller est mis dans un ballon. Le mélange des vapeurs de benzène et de toluène arrive par le tube supérieur, qui est d'assez fort diamètre, dans la première boule et s'y condense partiellement. Les portions condensées se rassemblent au fond de la boule, le trop-plein retourne au ballon par le tube inférieur; la partie restante sert au lavage des vapeurs qui sont sans cesse émises par le ballon. Le même phénomène se passe dans chaque boule et l'amorçage de l'appareil se fait d'une façon absolument automatique.

Il s'établit finalement dans les tubes supérieurs un courant ascendant de vapeurs de plus en plus riches en benzène, et, dans les tubes inférieurs, un courant descendant de liquide d'autant plus riche en toluène qu'on est plus près du ballon générateur.

L'appareil peut être construit avec un nombre quelconque de

boules. Les modèles courants sont à 5, 6 ou 7 boules; quand on veut un appareil à 10, 12, 14 boules ou plus, on réunit entre elles, par des rodages, plusieurs des séries précédentes.

La gravure représente un appareil à dix boules, formé par deux séries de cinq boules chacune et réunies par un rodage. A sa partie inférieure l'appareil est muni d'un tube rodé, de 10 centimètres



environ, qu'on peut facilement introduire dans le bouchon du ballon.

Les appareils à plusieurs séries de boules sont ordinairement munis d'un support spécial qui en rend le maniement plus commode.

A droite de la gravure est figuré le détail de deux boules.

Résultats obtenus. — Je ne pouvais mieux faire, pour étudier la marche de l'appareil, que comparer les résultats qu'il fournit à ceux que MM. Le Bel et Henninger ont obtenus avec leur colonne à plateaux.

Mes expériences ont porté principalement sur des mélanges de benzène et de toluène, d'alcool méthylique et d'acétone.

1° Fractionnement d'un mélange de 550 grammes de benzène et de 550 grammes de toluène purs :

| TEMPÉRATURES LIMITES. | APPAREIL
Le Bel et Henninger
à 15 boules. | APPAREIL
Otto (M.)
à 10 boules. |
|-----------------------|---|---------------------------------------|
| 80-85°..... | 434 | 467 |
| 85-105°..... | 472 | 139 |
| 105-110°..... | 476 | 477 |

MM. Le Bel et Henninger ont effectué leur distillation sous 762 millimètres de pression; j'ai fait la mienne sous 765 millimètres. La portion 80-85° obtenue par MM. Le Bel et Henninger se solidifiait par le froid et fondait à + 2°,3; celle que j'ai obtenue fondait à + 4°,5.

2° Fractionnement d'un mélange de 362 grammes d'alcool méthylique et de 181 grammes d'acétone purs :

| TEMPÉRATURES LIMITES. | APPAREIL
Le Bel et Henninger
à 15 boules. | APPAREIL
Otto (M.)
à 10 boules. |
|--|---|---------------------------------------|
| 1 ^{re} distillation... { 56-58° | 90 | 159 |
| { 58-62°,7 | 190 | 76 |
| { 62,7-66°,3 | 259 | 302 |
| 2 ^{de} distillation... { 56-58° | 160 | » |
| { 58-62°,7 | 58 | » |
| { 62,7-66°,3 | 315 | » |
| 3 ^{de} distillation... { 56-58° | 160 | » |
| { 58-64° | 33 | » |
| { 64-66°,3 | 337 | » |

Une seule opération ayant suffi pour obtenir une quantité d'acétone égale, à 1 gramme près, à celle que MM. Le Bel et Henninger ont isolée après trois fractionnements méthodiques, je n'ai pas poussé plus loin mon expérience. Je me réserve du reste d'y revenir.

Pour le moment j'insisterai surtout sur ce fait que l'appareil que j'ai employé n'avait que dix boules, tandis que celui qui a servi aux expériences de MM. Le Bel et Henninger en avait quinze.

Il est d'autant plus important à noter, que, d'après ces deux

savants, *le résultat obtenu est une fonction exponentielle du nombre des plateaux* (1).

3° J'ai distillé avec un appareil à sept boules seulement un mélange de 550 grammes de benzène et de 550 grammes de toluène purs.

Voici les résultats obtenus :

| Températures limites. | Quantités distillées. |
|-----------------------|-----------------------|
| 80-85°..... | 363 |
| 85-105°..... | 339 |
| 105-110°..... | 386 |

} 1088^{gr}

P = 754 millimètres. La portion 80-85° cristallise et fond à +2°,5.

Cette dernière expérience montre d'une manière bien nette combien le lavage méthodique des vapeurs ajoute à l'efficacité des appareils à simple condensation.

(Travail fait au laboratoire de M. Friedel, à la Sorbonne.)

N° 32. — I. Préparation du phosphore au moyen de l'action réductrice de l'aluminium sur les sels de phosphore et action de l'aluminium sur les sulfates et chlorures alcalins et alcalinos-terreux. — II. Oxydation et inflammation de l'aluminium par le bioxyde de sodium, par le D^r A. ROSSEL, professeur à Berne.

Mes recherches sur l'aluminium qui avaient pour but de constater les propriétés de ce métal pour les usages industriels, m'ont conduit à constater que l'aluminium possède un pouvoir réducteur beaucoup plus considérable qu'on ne l'admet généralement jusqu'ici, propriété qui nuira surtout à l'emploi de ce métal (que je voudrais voir appeler le métal de la « déception »), en concurrence avec les métaux usuels connus, pour les usages domestiques et industriels.

L'action dissolvante des alcalis sur l'aluminium est connue depuis longtemps; en présence d'un alcali dilué, l'aluminium réduit un grand nombre de sels et comme réducteur en présence des bases solubles, il serait employé davantage dans nos laboratoires si ses réactions étaient aussi bien étudiées que celles du zinc ou du fer.

J'ai constaté que la présence d'une base à l'état libre n'est cependant pas nécessaire pour déterminer cette réaction et que les phos-

(1) *Dictionnaire de Wurtz*, 1^{er} suppl., t. 1, p. 665.

phates et les sulfates terreux et alcalins sont réduits à une température relativement basse, en chauffant directement ceux-ci avec de l'aluminium.

L'aluminium employé dans mes réactions est de l'aluminium pur *du commerce* renfermant de petites quantités de silicium et de fer qui ne nuisent pas aux réactions; l'aluminium en poudre qui m'a surtout servi, renferme en outre des quantités variables d'acide silicique provenant des meules sur lesquelles l'aluminium est pulvérisé.

En chauffant dans une éprouvette (tube à réactions) ou dans un creuset de porcelaine du métaphosphate de sodium avec de l'aluminium en feuilles, le métal fond à la même température que le phosphate et il se dégage aussitôt de petites flammes avec production d'acide phosphorique anhydre, comme cela a lieu par la décomposition à l'air de l'hydrogène phosphoré.

Pour étudier cette réaction remarquable, j'ai fondu du métaphosphate de sodium NaPO_3 avec de l'aluminium en poudre dans un courant d'hydrogène pur et parfaitement sec. Au moment où le sel entre en fusion, il se produit une vive effervescence et il *distille du phosphore*; en chauffant avec précaution on peut suivre à l'œil la formation du phosphore qui se condense et se réunit en gouttelettes bien caractérisées. J'emploie actuellement cette réaction pour démontrer la formation du phosphore au moyen des phosphates dans mon cours de chimie générale; à cet effet, le mélange est chauffé dans un long tube en verre comme on les emploie pour l'analyse élémentaire. Pour l'expérience on se sert avec avantage pour la formation du métaphosphate de sodium, du sel de phosphore qui, par la chaleur donne la réaction bien connue :



Le sel fondu est pulvérisé et mélangé avec de l'aluminium en poudre. Le mélange chauffé dans un courant gazeux sans action sur celui-ci, donne à la chaleur rouge sombre, du phosphore. Nous verrons plus tard qu'en ajoutant au mélange de l'acide silicique, la réaction est plus complète.

On peut s'assurer de l'exactitude de cette réaction simplement en chauffant dans un tube en verre fermé par un bout, le mélange de métaphosphate et d'aluminium; une partie du phosphore obtenu s'oxyde, mais une autre partie se dépose sur les parois du verre à l'état d'un mélange de phosphore jaune et de phosphore rouge. Il n'est pas même nécessaire de faire réagir l'aluminium sur du métaphosphate, l'acide phosphorique ordinaire et même le pentoxyde

de phosphore (acide phosphorique anhydre P^2O^5) sont décomposés par l'aluminium à la chaleur rouge.

Il s'agissait d'établir la réaction chimique au moyen d'analyses quantitatives. L'analyse qualitative démontre qu'il se forme un résidu renfermant de l'aluminate de sodium, mais en même temps une combinaison de phosphore et d'aluminium, indécomposable par la chaleur et dégageant en présence de l'eau de l'hydrogène phosphoré. J'ai chargé M. Léon Franck d'étudier la réaction et c'est en collaboration avec mon élève que le travail a été continué.

Il s'agissait avant tout de s'assurer s'il existe une combinaison constante entre le phosphore et l'aluminium. Pour arriver à ce résultat nous avons chauffé de l'aluminium dans un courant de phosphore gazeux pur. On obtient une combinaison sous forme de poudre grise indécomposable par la chaleur, prenant l'état cristallin à haute température et se décomposant par l'eau. Cette substance a été analysée par les méthodes que décrira M. Frank qui, par des essais comparatifs, exécutés avec soin a établi la formule et a également constaté la quantité de phosphore qui distille lors de la réaction principale.

L'analyse du produit de composition constante obtenu en chauffant du phosphore avec de l'aluminium conduit à la formule Al^5P^3 qui s'expliquerait en admettant l'aluminium trivalent et le phosphore pentavalent.

Il s'agissait d'étudier la réaction primitive indiquée pour les phosphates et de voir si le produit Al^5P^3 se forme également. Malgré de longues recherches ce fait n'a pas pu être établi d'une manière certaine. Nous pouvons admettre la production de ce corps, mais la réaction doit être ultérieurement étudiée.

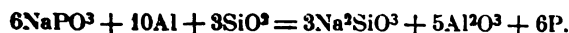
La quantité de phosphore que l'on obtient par la réduction du métaphosphate par l'aluminium comporte 28 à 33 0/0 du phosphore contenu dans le métaphosphate. Cette quantité a été déterminée indirectement par l'analyse du phosphore contenu dans le résidu de la réaction.

Pour arriver à une décomposition plus complète nous avons fait agir différentes substances sur le résidu. J'ai déjà dit qu'il est décomposé par l'eau et qu'il se dégage de l'hydrogène phosphoré, j'ai trouvé plus tard que le phosphore d'aluminium est en outre décomposé en le chauffant avec de l'acide silicique (SiO^2) anhydre.

Ce fait nous a conduit à mélanger du métaphosphate de sodium avec de l'aluminium et de l'acide silicique. Le résultat est tout différent du premier quand on chauffe ce mélange au rouge; tout

le phosphore distille, jusqu'à des traces peu appréciables, et il se forme comme résidu du silicate de sodium.

La réaction est la suivante :

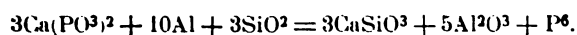


En présence de cette réaction, il importait de comparer l'action de l'aluminium sur les sels correspondants de calcium. M. Frank a également poursuivi les recherches dans ce sens et le résultat prévu a été constaté.

L'aluminium décompose à la chaleur rouge plus ou moins tous les phosphates de chaux, à l'exception de l'apatite compacte qui est peu attaquée. La poudre d'os calcinés, les phosphorites, les os pétrifiés réduits en poudre, mélangés avec de l'aluminium, abandonnent à la chaleur rouge du phosphore; la réaction avec la poudre d'os calcinés a ceci de remarquable, qu'il se produit une lumière incandescente très vive au moment de la réaction. Les phosphates tribasiques de chaux sont donc réductibles par l'action de l'aluminium.

La réaction est la même sur le pyrophosphate et celle-ci a également lieu pour le métaphosphate de chaux; il se forme des résidus semblables à ceux qui se produisent par l'emploi des sels de soude.

En ajoutant de la silice, la même réaction a été constatée que dans le cas du sel de soude, de sorte que nous admettons une réaction similaire à celle qui a lieu dans la décomposition du métaphosphate de chaux à haute température, d'après le procédé industriel actuel, c'est à-dire que l'aluminium peut avec avantage remplacer le charbon comme principe réducteur.



En se basant sur ce fait, il était intéressant de comparer la réaction théorique avec une préparation industrielle.

A cet effet, nous avons mélangé dans les conditions indiquées et suivant cette équation, du superphosphate calciné avec de l'acide silicique et de l'aluminium en poudre.

A peine avons-nous chauffé au rouge sombre, qu'une explosion a eu lieu, brisant avec violence le tube dans lequel se faisait la réaction.

Ce fait nous a conduit à étudier la réaction de l'aluminium sur les sulfates alcalino-terreux.

Le sulfate de baryte en poudre, mélangé avec de l'aluminium

pulvérisé et chauffé à la chaleur rouge détone avec violence. La réduction est tellement active qu'il se dégage du soufre réduit.

La même réaction a lieu avec le sulfate de chaux, il fait explosion lorsqu'on le chauffe avec de l'aluminium en poudre.

Cette réaction qui mérite d'être étudiée plus attentivement et qui fera l'objet d'études ultérieures, explique pourquoi le superphosphate calciné détone dans un mélange de silice et d'aluminium.

Il restait enfin à étudier l'action de l'aluminium sur les chlorures; ceux-ci sont plus ou moins attaqués par le métal en poudre à haute température; cependant nous avons lieu d'admettre qu'en traitant les os calcinés par l'acide chlorhydrique pour les transformer en sel acide $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$, en calcinant ensuite avec de l'aluminium et de la silice, on arrivera à une production de phosphore sans qu'il se produise d'inconvénients.

Action de l'aluminium sur le bioxyde de sodium. — Le bioxyde de sodium est un corps fort intéressant, mais qui demande à être manipulé avec beaucoup de précautions. Il nous a rendu de bons services comme substance oxydante, dans l'analyse des résidus de phosphore et d'aluminium. Dans une solution de bioxyde de sodium, ces résidus se dissolvent avec effervescence, rapidement et la réaction ne présente aucun danger.

Il n'en est pas de même quand on mélange du bioxyde de sodium avec de la poudre d'aluminium. Le mélange attire rapidement de l'humidité et s'enflamme spontanément avec violence et production d'une haute température. Une goutte d'eau projetée sur le mélange, suffit pour opérer la combustion.

C'est en manipulant avec trop de confiance ces deux corps que l'auteur de ce travail s'est blessé au point qu'il a été empêché bien malgré lui, de le présenter lui-même à ses honorés collègues de la Société chimique de Paris.

**N° 33. — Sur le borosalicylate de sodium ;
par M. Paul ADAM.**

MM. Bose et Schwartz ont montré que le borax augmente la solubilité de l'acide salicylique, et c'est un pareil mélange qu'a employé Jalan de la Croix dans ses recherches sur les antiseptiques et qui est cité dans ses tableaux bien connus sous le nom de borosalicylate de sodium (*Archiv. f. experiment. Pathol*, 1881, t. 13, p. 175).

Dernièrement, MM. Carcano et Césaris ont préconisé l'emploi de l'acide borique pour solubiliser l'acide salicylique et M. Jaudon

emploie un mélange de borax et d'acide salicylique avec un peu d'alcool et de glycérine.

Mais ces solutions ont toujours été préparées à l'état de grande dilution, et on n'a jamais, que je sache, recherché s'il se faisait une véritable combinaison. L'analogie avec les tartroborates rendait néanmoins la chose possible, l'acide salicylique, acide-phénol, jouant le rôle de l'acide tartrique, acide-alcool.

L'acide borique et l'acide salicylique, chauffés en présence d'eau, se dissolvent en grande quantité; mais, à froid, la liqueur ne renferme pas beaucoup plus de matière que ne le fait prévoir la solubilité des acides, et ces acides sont simplement mélangés.

Il n'en est plus de même si l'on remplace l'acide salicylique par le salicylate de sodium. Dans ces conditions, la solubilité est énorme à chaud et à froid.

Fait-on bouillir, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, 350 grammes d'eau contenant 62 grammes (1 mol.) d'acide borique et 160 grammes (1 mol.) de salicylate de sodium, on obtient un liquide sirupeux qui ne se prend pas en masse par le refroidissement, et qui, évaporé sur des assiettes plates, ou mieux sur des feuilles de cuivre argenté (paillon), abandonnent une substance amorphe, transparente, cornée, qu'une dessiccation poussée plus loin transforme en une masse blanche opaque.

Cette matière se dissout dans quatre fois son poids d'eau froide, dans son poids d'eau à 40°. Elle est également très soluble dans les alcools méthylique, éthylique et amylique, dans l'éther acétique, dans la glycérine, peu soluble dans l'acétone, insoluble dans l'éther.

Les dissolutions faites à chaud restent très facilement sursaturées.

Ce corps est une combinaison et non un mélange, comme le montrent les faits suivants.

Il est fait en proportions définies. Prend-on un excès d'acide borique, par exemple 1 molécule de borax $\text{Bo}^4\text{O}^7\text{Na}^2$ pour 2 molécules de salicylate, l'acide borique en excès se sépare nettement.

De même, si l'on fait la préparation dans une capsule, au lieu d'opérer au réfrigérant ascendant, l'entraînement de l'acide borique par la vapeur d'eau met le salicylate en excès et ce sel se sépare également.

Le mélange fait à froid d'acide borique et de salicylate en proportions voulues pour former le nouveau composé, rougit le tournesol et brunit le curcuma. Après quelques minutes d'ébullition, le tournesol et le curcuma ne réagissent plus.

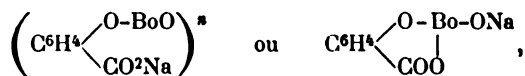
Dans ce sel, absolument neutre également à la phénolphtaléine et à l'orangé 3, l'acide borique ne réagit plus sur ses réactifs ordinaires, chlorures de baryum ou de calcium, acétate ou sulfate de cuivre, nitrate ou chlorure de mercure. Le sel ne précipite que par les acétates de plomb et par l'azotate d'argent qui précipitent tant de corps.

Enfin, le mélange non chauffé colore la flamme de l'alcool en vert. Le sel une fois formé ne la colore pas. Le tartroborate bien fait présente le même caractère.

L'acide borosalicylique ne peut exister à l'état de liberté. Si on traite par un acide le borosalicylate de sodium, on obtient un mélange des deux acides. Le même fait se reproduit avec les tartroborates, quoi qu'en disent quelques ouvrages de chimie. On sait d'ailleurs que les acides borique et tartrique ne se combinent pas directement, mais que la solubilité du premier est augmentée ainsi que le pouvoir rotatoire du second par le mélange.

Le perchlorure de fer, toujours acide, donne la coloration violette due à la mise en liberté de l'acide salicylique. En solution alcaline, en présence de glycérine, il colore simplement le borosalicylate, comme d'ailleurs le salicylate, en rouge passant au jaune par un excès de réactif.

La constitution du borosalicylate de sodium peut être



formules analogues à celles proposées pour l'émétique par MM. Clarke et Stallo et par M. Jungfleisch.

N° 34. — Sur les éthylphénols; par MM. A. BÉHAL et E. CHOAY.

Dans le travail que nous avons entrepris sur la composition de la créosote, nous avons été amenés à préparer synthétiquement tous les phénols en C⁸, afin de pouvoir obtenir leur identification avec les composés phénoliques existant dans la créosote, ou pouvant y exister; de ce nombre sont les éthylphénols.

On ne connaît que d'une façon imparfaite les éthylphénols. En effet, on mentionne dans la littérature chimique un α éthylphénol bouillant à 214-215° et fondant à 46-48°; il a été obtenu par MM. Beilstein et Kuhlberg (*Liebig's Annalen*, t. 156, p. 211), en partant d'un dérivé sulfoné de l'éthylbenzène; on a décrit un

O. éthylphénol désigné sous le nom de phlorol, obtenu également par la fusion d'un dérivé sulfoné avec un alcali (Beilstein et Kuhlberg, (*loc. cit.*), ou par la diazotation de l'amine correspondante (Suida et Plohn, *Monats.*, t. 4, p. 175). Ce corps est un liquide bouillant à 206-208° (S. et P.) à 212° (B. et K).

Enfin on a mentionné un p.-éthylphénol liquide bouillant de 206 à 215° (ERRERA, *Gazz.*, t. 44, p. 484 et *Auer Ber.*, t. 47, p. 670).

Il était nécessaire de contrôler, d'une part, les caractères de ces divers phénols, et, d'autre part, de préparer le dérivé méta.

Nous avons pour cela préparé les éthophénylaminés et employé la transformation des diazoïques en phénols.

Le corps d'où nous sommes partis est l'éthylphène. Nous avons d'abord étudié méthodiquement la préparation de ce carbure, en nous servant du procédé de MM. Friedel et Crafts, au moyen du chlorure d'aluminium, du bromure d'éthyle et du phène.

Nous avons opéré d'abord à froid, en employant une partie d'éthane bromé, une partie de benzène et quantité suffisante de chlorure d'aluminium pour obtenir le dégagement théorique d'acide bromhydrique ; puis, nous avons employé une partie d'éthane bromé et deux parties de benzène, et ainsi de suite.

La réaction à froid exige l'emploi d'une quantité de chlorure d'aluminium égale au moins à celle de l'éthane bromé ; de plus, la formation de produits à point d'ébullition élevé est considérable. Enfin, nous avons essayé la réaction à chaud en augmentant progressivement la dose de benzène.

Voici le procédé auquel nous nous sommes arrêtés. Il donne un rendement d'environ 90 0/0 du rendement théorique.

Dans un ballon de 8 litres, placé au bain-marie et muni d'un réfrigérant ascendant, on introduit 500 grammes d'éthane bromé et 5,000 grammes de benzène ; le réfrigérant est relié à un tube de sûreté plongeant dans un flacon contenant de l'eau et taré.

Le ballon porte dans le bouchon un tube large, permettant l'introduction du chlorure d'aluminium.

On se sert de chlorure pur (de l'aluminium), on le pulvérise finement et on en ajoute environ 10 grammes à la fois. On chauffe de façon à amorcer la réaction, qui serait sensiblement nulle à froid. Quand elle se ralentit, on ajoute de nouveau du chlorure, et ainsi de suite jusqu'à ce qu'on ait obtenu la quantité théorique d'acide bromhydrique. Il faut, pour cela, moins de 100 grammes de chlorure d'aluminium. On verse le produit de la réaction dans l'eau, on décante, on lave et on sèche sur le chlorure de calcium. Finale-

ment, on rectifie le mélange de carbures au moyen d'un tube Le Bel-Henninger à cinq boules.

Il passe, entraîné par les vapeurs acides, un peu d'éthane bromé qui se condense dans l'eau acide; on le recueille pour une opération ultérieure. En défalquant du poids total employé la quantité d'éthane bromé passé à la distillation, on peut calculer le rendement théorique. Avec 420 grammes de bromure d'éthyle, on a obtenu 350 grammes de produit passant de 132 à 138, ce qui fait un rendement de 83 0/0.

Le rendement est en réalité supérieur à celui-ci, car on n'a pas poussé à bout les fractionnements.

Les produits à point d'ébullition élevé sont très peu abondants en opérant de cette manière.

Nitration de l'éthylphène et réduction des dérivés nitrés.

On verse, peu à peu, dans 500 grammes d'acide nitrique fumant (densité 1,475), refroidi dans la glace, 100 grammes d'éthylbenzène. On attend, pour faire une nouvelle affusion, qu'il y ait décoloration de la solution nitrique. L'opération terminée, on verse dans l'eau glacée, il se dépose un liquide huileux qu'on recueille et qu'on lave; il est foriné, comme l'ont montré MM. Beilstein et Kuhlberg, d'un mélange d'ortho et de paranitroéthylphène. C'est l'ortho qui est le plus abondant en opérant comme nous venons de l'indiquer. On en obtient environ 150 grammes pour 100 grammes de dérivé para.

Il n'y a pas intérêt à séparer ces produits quand on veut préparer les phénols; les amines, en effet, se séparent plus facilement à l'état de dérivés acétylés, comme l'ont démontré MM. Beilstein et Kuhlberg. Voici le procédé qui nous a paru commode pour la réduction. On introduit dans un ballon d'un litre, relié à un réfrigérant à reflux, 200 grammes de dérivé nitré, 100 grammes de limaille de fer et 20 grammes d'acide acétique; on chauffe jusqu'à ce que la réaction soit amorcée; une fois commencée, elle continue d'elle-même; quand elle est ralentie, on ajoute 100 grammes de limaille et 5 grammes d'eau distillée, on chauffe de nouveau, l'opération se continue comme tout à l'heure; on ajoute encore 50 grammes de limaille de fer et deux ou trois fois 5 grammes d'eau, jusqu'à ce que le mélange ait pris l'odeur franche d'amine. On détache la masse au moyen d'un peu de lessive de soude étendue, on la verse dans un vase métallique assez spacieux et on entraîne par la vapeur d'eau; l'entraînement est long. On obtient,

pour 1,200 grammes de dérivé nitré, 750 grammes d'amine, ce qui fait un rendement de 78 0/0 du rendement théorique.

On acétyle le mélange d'amines, soit avec l'anhydride acétique, soit en chauffant simplement, avec deux fois son poids d'acide acétique, au réfrigérant à reflux, pendant deux heures, et en chassant l'excès d'acide par distillation. On obtient ainsi un mélange de paraéthanamidoéthylphène $C^2H^5_{(1)}-C^6H^4-AzH_{(2)}-CO-CH^3$ et d'orthoéthanamidoéthylphène $C^2H^5_{(1)}-C^6H^4-AzH_{(2)}-CO-CH^3$ qui ne tarde pas à cristalliser. La meilleure méthode de séparation des dérivés acétylés, et la seule, du reste, que nous ayons pu employer, est celle de MM. Beilstein et Kuhlberg, la dissolution dans une grande quantité d'eau; le para cristallise par refroidissement, l'ortho reste en dissolution; on l'obtient en évaporant les eaux-mères.

Pour purifier ces deux produits, il convient de faire cristalliser l'ortho dans son poids d'alcool à 90° et le para dans deux fois son poids de benzène.

Par recristallisation, ces corps sont purs.

Le paraéthanamidoéthylphène fond à 111-112°, l'orthoéthanamidoéthylphène fond à 92-93°. On obtient les bases correspondantes en chauffant ces amides avec une fois et demie leur poids d'acide chlorhydrique dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux; la saponification est rapide, on traite par la soude, on sépare les amines et on les rectifie; l'orthoéthylphénylamine bout à 215-216° (N. C.), sous 769 millimètres; la para bout à 216-216,5° (N. C.), sous la même pression; on diazote les bases par le nitrite de sodium en liqueur sulfurique. On obtient avec le dérivé para le paraéthylphénol. Avec l'ortho, l'orthoéthylphénol.

Voici les caractères de chacun de ces phénols :

Paraéthylphénol $C^2H^5_{(1)}-C^6H^4_{(2)}-OH$. — Il bout à 215-216° [température corrigée par rapport au naphthalène 218°,5-219°,5]; il fond à 45-46°. Il est soluble dans l'eau à chaud, très soluble dans les dissolvants organiques; il colore le perchlorure de fer en bleu tirant sur le violet.

Le rendement à partir de l'amine a été de 83 0/0.

Traité à froid par le chlorure de benzoyle en présence de soude, il donne un benzoate qui distille sans décomposition à 328° (non corrigé). Il cristallise très bien dans l'alcool à 95° et fond alors à 59-60°. Il se présente sous forme de larges lames brillantes ressemblant au stilbène.

D'après ces caractères, nous voyons que le corps décrit par

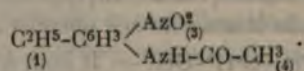
M. Errera (*Gazz.*, t. 14, p. 484), et M. Auer (*Ber.*, t. 17, p. 670), n'est pas du paraéthylphénol; en revanche, le corps décrit par MM. Beilstein et Kuhlberg (*Liebig's Annalen*, t. 156, p. 211) et MM. Fittig et Kiesow (*Liebig's Annalen*, t. 156, p. 255) et désigné sous le nom d' α -éthylphénol n'est autre chose que le paraéthylphénol, on lui attribue en effet comme point de fusion 46-47-48° et comme point d'ébullition 214-215°; de plus la coloration au moyen du perchlorure de fer est la même.

Orthoéthylphénol $\text{C}^{\text{(1)}_2\text{H}^{\text{(1)}_5}\text{-C}^{\text{(2)}_6\text{H}^{\text{(2)}_4}\text{-OH}$. — En opérant sur 92 grammes d'amine, on a obtenu 60 grammes de phénol. Le rendement par diazotation a donc été de 65 0/0.

Ce phénol est liquide et ne cristallise pas dans le chlorure de méthyle; il bout à 203-204° (N. C.) sous 756° [206°,5-207°,5 corrigé, par rapport au naphthalène], sa densité à 0° est égale à 1,0371. Avec le perchlorure de fer, il se colore en bleu violet. Il est très soluble dans l'alcool, le benzène et l'acide acétique, peu soluble dans l'eau. Il donne par la méthode à froid un benzoate très soluble dans l'alcool, l'acide acétique, le benzène, la ligroïne. Le benzoate bout à 314-315° et fond à 38-39°, les cristaux sont très jolis et brillants.

Métaéthylphénol $\text{C}^{\text{(1)}_2\text{H}^{\text{(1)}_5}\text{-C}^{\text{(3)}_6\text{H}^{\text{(3)}_4}\text{-OH}$. — Pour préparer ce phénol, on part du dérivé acétylé du paraaminoéthylphène, on nitre, puis on saponifie et on enlève le groupe AzH^2 par diazotation en présence d'alcool absolu. On a alors obtenu le métanitroéthylphène, qui, par une série de réactions régulières, a donné le métaéthylphénol.

Dérivé nitré du paraéthanamidoéthylphène



— On prend 800 grammes d'acide nitrique fumant ($D=1,475$), on le refroidit par de la glace et on ajoute par portions de 5 à 10 gr. 100 grammes de paraéthanamidoéthylphène, on attend pour faire une nouvelle affusion que l'acide soit decoloré.

La réaction terminée, on verse le tout dans la glace, il se sépare un liquide huileux qui surnage la couche aqueuse, ce liquide ne tarde pas à cristalliser. On recueille les cristaux, on les lave avec un peu d'eau, puis avec une solution de bicarbonate de soude. Le corps formé est à l'état de pureté à peu près absolue.

Le dérivé (1) $\text{C}^{\text{(1)}_2\text{H}^{\text{(1)}_5}\text{-C}^{\text{(1)}_6\text{H}^{\text{(1)}_3} \begin{cases} \text{AzH-CO-CH}^{\text{(4)}_3 \\ \text{AzO}^{\text{(3)}_2} \end{cases}$ fond à 45°.

Il forme de longues aiguilles jaunes presque incolores quand elles se déposent de la ligroïne, colorées en jaune rougeâtre quand elles se déposent des autres solvants. Ce corps est très soluble dans l'alcool, l'acide acétique, et dans le benzène, peu soluble dans la ligroïne surtout à froid. Lorsqu'on le précipite de ses solutions, il affecte généralement l'état huileux, mais ne tarde pas ensuite à cristalliser.

On a obtenu avec 180 grammes de dérivé acétylé, 220 grammes de dérivé nitré, soit environ 96 0/0. On transforme ce dérivé acétylé en amine en le chauffant dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux avec une fois et demie son poids d'acide chlorhydrique. On étend d'eau et on précipite par la soude; la base nitrée libre est recueillie lorsqu'elle a pris l'état cristallin. On obtient de cette façon 150 grammes d'amine nitrée, ce qui fait un rendement de 86 0/0. Il n'a pas été tenu compte du dérivé resté en dissolution dans l'eau. C'est un corps jaune orangé très soluble dans l'alcool, fondant à 43-44°.

Préparation du métanitroéthylphène $\text{C}^3\text{H}^5\text{--C}^6\text{H}^4\text{--AzO}^2$. — On dissout la base précédente dans l'alcool absolu avec un léger excès d'acide sulfurique. On ajoute au moyen d'un tube à brome la quantité théorique de nitrite d'amyle au fur et à mesure que la réaction se calme. Une fois l'addition terminée, on cohobe et on distille environ la moitié de l'alcool employé. On entraîne ensuite le reste par la vapeur d'eau. Il passe à la distillation de l'alcool amylique et du nitroéthylphène. On les sépare par distillation. Le métanitroéthylphène bout à 242-243° (N. C.) sous 766 millimètres.

Il est faiblement coloré en jaune et possède une odeur très remarquable de eumin. On a obtenu 70 grammes de dérivé nitré pour 150 grammes d'amine, soit 51 0/0 du rendement théorique. Il ne cristallise pas quand il est refroidi par le chlorure de méthyle; sa densité à 0° est égale à 1,1345.

Méta-aminoéthylphène $\text{C}^3\text{H}^5\text{--C}^6\text{H}^4\text{--AzH}^2$. — On réduit par le fer et l'acide acétique comme il a été dit plus haut, le dérivé nitré correspondant; avec 70 grammes de dérivé nitré, on obtient 42 grammes d'amine, soit 77 0/0 de rendement. Cette amine est liquide; elle bout à 214-215° (N. C.) sous 764 millimètres, elle possède l'odeur d'aniline; sa densité à 0° est de 0,9896. Elle donne un dérivé acétylé avec l'anhydride acétique; ce dérivé bout à 312-313° sans décomposition (N. C.). Il cristallise et fond à 24-25°.

Métaéthylphénol $\text{C}^3\text{H}^5\text{--C}^6\text{H}^4\text{--OH}$. — On a diazoté dans la glace

et obtenu 25 grammes de phénol, soit environ un rendement de 60 0/0.

Le phénol brut a été dissous dans la soude, la solution alcaline a été lavée à l'éther, puis le phénol a été mis en liberté.

Il est liquide et bout très exactement à 214° (N. C.) sous 752 millimètres. Sa densité à 0° est de 1,0250.

Refroidi dans le chlorure de méthyle, il cristallise et fond vers -4°; il donne avec le perchlorure de fer une coloration violette. A froid, avec le chlorure de benzoyle et la soude, il forme un benzoate distillant à 322-323° (N. C.). Ce benzoate cristallise très bien dans l'alcool à 95° en prismes aiguillés, il fond à 52°.

L'anhydride acétique se combine avec ce phénol en donnant un acétate liquide possédant une odeur très agréable de fruit. Il distille sans décomposition à 222-223° (N. C.), il a pour densité à 0° 1,0403.

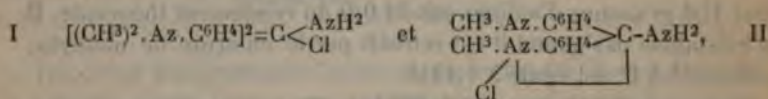
En résumé, l' α -éthylphénol est identique au paraéthylphénol; il fond à 46° et bout à 215-216° (N. C.); il donne un benzoate bouillant à 328° et fondant à 59-60°.

L'orthoéthylphénol est liquide, il bout à 203-204° (N. C.). Son benzoate bout à 314-315° et fond à 38-39°.

Le métaéthylphénol est liquide à la température ordinaire, il cristallise vers -4° et bout à 214° (N. C.). Son benzoate fond à 52° et bout à 322-323° (N. C.).

N° 35. — Sur la constitution des Fuchsines. Réclamation de priorité; par M. A. ROSENSTIEHL.

Dans un travail sur l'auramine, M. Stock (1) met en présence les deux formules de constitution suivantes :



et à propos de la première, il dit textuellement :

« Dans ces derniers temps Rosenstiehl (2) a essayé d'appuyer une interprétation d'abord énoncée par Hofmann (3), puis par Richter (4), d'après laquelle les matières colorantes de la série du triphénylméthane seraient les éthers des carbinols amidés. »

(1) STOCK, *Journ. f. prakt. Chem.*, nouvelle série, t. 47, p. 403; 1893.

(2) ROSENSTIEHL, *Comptes rendus*, t. 116, p. 194; 1893.

(3) A. W. HOFMANN, *D. ch. G.*, t. 18, p. 770; 1885.

(4) V. V. RICHTER, *D. ch. G.*, t. 21, p. 2477; 1888.

Il y a là une erreur complète quant à l'ordre historique.

C'est en 1885, c'est-à-dire *cinq ans* après moi, que A.-W. Hofmann a adopté pour le violet hexaméthylé la formule



Mon mémoire, relatif à la constitution des matières colorantes du groupe de la rosaniline a été publié en 1880 (1).

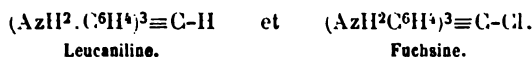
Quant au travail de V. von Richter il est de 1888.

Il est donc plus conforme à la vérité de dire que ce sont A.-W. Hofmann et V. von Richter qui ont appuyé une interprétation énoncée par moi en premier lieu.

N° 36. — Comparaison entre les composés colorés et les composés incolores dérivés du méthane deux ou trois fois phénylé; par M. A. ROSENSTIEHL.

En comparant les formules de constitution des combinaisons colorées du méthane phénylé aux combinaisons incolores de la même série, on voit se dégager une règle dont la présente note doit esquisser la formule, autant que le permet l'état actuel de la question.

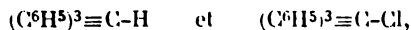
1° La leucaniline incolore diffère de la fuchsine colorée par la substitution d'un atome d'hydrogène à un atome de chlore.



Dans la leucaniline, l'atome H peut être remplacé par OH et CAz, et la rosaniline et l'acétonitrile qui résultent de cette substitution sont toutes les deux incolores. Dans la fuchsine, Cl est remplaçable par Br, I, (O.SO³H), (O.AzO²), etc., et en général par tout radical acide; tous ces corps sont colorés.

Cette première comparaison montre que quand l'atome H, soudé au carbone méthanique est remplacé par un radical électro-positif, le corps résultant est incolore; quand la substitution a lieu par un radical électro-négatif, le corps est matière colorante;

2° Cette condition cependant ne suffit pas, car les corps suivants :



qui présentent les mêmes relations sont tous les deux incolores.

(1) ROSENSTIEHL, *Bull. Soc. chim.*, t. 33, p. 342 et 426; 1880.

Un rôle décisif semble donc appartenir au groupe (AzH^2), qui dans la fuchsine se trouve dans les trois groupes phényle.

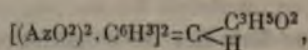
C'est la présence simultanée de AzH^2 et de Cl qui apparaît comme condition essentielle de la coloration.

On doit dès lors se demander si AzH^2 agit par son caractère fonctionnel opposé à Cl , ou si un radical quelconque pourrait le remplacer.

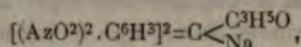
La réponse à cette question est donnée par la chlorhydrine de l'aurine $(\text{OH}.\text{C}^6\text{H}^4)^3\equiv\text{C}.\text{Cl}$, composé qui est incolore.

Cette considération montre que c'est bien le caractère fonctionnel de AzH^2 , qui agit par son opposition avec Cl ; conclusion appuyée par une autre combinaison de l'aurine $(\text{ONaC}^6\text{H}^3)^3\equiv\text{C}.\text{OH}$, corps coloré, où le groupe ONa électro-positif est opposé au groupe OH électro-négatif relativement;

3° V. von Richter (1) a fait connaître des composés semblables. Le corps :



est incolore, tandis que



est richement coloré en bleu, et il montre que le trinitrotriphénylméthane est incolore, mais que son sel de sodium $(\text{AzO}^2.\text{C}^6\text{H}^3)^3\equiv\text{C}.\text{Na}$ est coloré. Il est le premier qui ait fait ce parallèle entre leucaniline et fuchsine et les corps que je viens de citer, pour montrer que c'est l'opposition de AzH^2 à Cl dans la fuchsine et celui de AzO^2 à Na dans le méthane triphénylé et trinitré qui coïncide avec la propriété colorante;

4° Cependant cette condition même ne dit pas tout.

Dans les bleus Nicholson, la fuchsine sulfoconjuguée, et dans toute la série des matières colorantes où le radical SO^3H a été introduit dans un ou plusieurs groupes phéniliques, la propriété colorante n'est pas abolie. Les sels alcalins devraient être colorés et les acides libres incolores, si la règle de V. von Richter était générale; tandis qu'en réalité les sels sont incolores, et ce sont les acides libres qui sont colorés!

Les choses se passent donc ici tout autrement qu'avec l'aurine et les corps décrits par V. von Richter.

Cependant, l'introduction du groupe SO^3H a donné au groupe phénylique amidé des fonctions acides; l'acide se trouve dans le

(1) *D. ch. G.*, t. 24, p. 2478.

radical, et il se trouve au carbone méthanique, car c'est bien en milieu acide que la matière fait valoir tout son pouvoir colorant. On serait en droit de conclure que dans ce cas il n'y a plus opposition entre AzH^3 et le radical électro-négatif soudé au carbone du méthane, le voisinage de SO^3H abolissant le caractère basique du groupe amidé.

Il y a donc une autre condition à introduire dans la règle de Richter;

5° Dans la fuchsine et dans tous les corps colorés de cette classe, qu'ils soient alcoïlés ou non, les groupes AzH^3 sont situés en *para* par rapport au carbone méthanique.

Il y en a où, sur trois radicaux phénylques, deux seulement sont amidés en *para*.

Le troisième radical phénylique, qu'il soit ou non substitué ne semble pas indispensable.

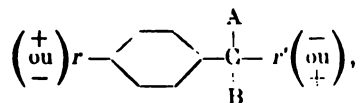
Le diphenylhydrol-diamidé-tétraméthylé donne une chlorhydrine jouissant d'un grand pouvoir colorant.

Enfin le corps le moins substitué de la série, le triphénylcarbinol *monoamidé en para*, peut être transformé en une chlorhydrine qui est matière colorante. Ici cependant nous sommes à la limite; le corps ne présente plus d'intérêt pratique.

Mais son existence et ses propriétés permettent de résumer l'état actuel, en disant avec M. Nœlting: Les matières colorantes analogues à la fuchsine sont des dérivés substitués du *triphénylméthane monoamidé en para*. Ajoutons cependant que les seules matières colorantes qui aient un intérêt pratique ont au moins deux groupes phénylques substitués en *para*.

Ce que nous savons des dérivés hydroxylés de la série, quoique le champ exploré dans ce sens soit moins étendu, appuie cette conclusion.

6° Pour réunir dans une même formule les conditions qui font du dérivé du méthane phénylé une matière colorante, il faut combiner la règle de Richter avec celle de Nœlting. « Il faut que dans le méthane phénylé, l'un des C^6H^5 pour le moins soit substitué en *para*, par $(AzH^3, OH \text{ ou } AzO^3)$, par rapport au C méthanique, qui lui-même doit être uni à un radical de fonctions chimiques opposées, » conditions qui peuvent se traduire par la figure

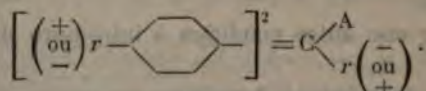


dans laquelle A et B peuvent être du phényle substitué en *para*

non, sulfoconjugués ou non, mais où r et r' représentent des radicaux à fonctions opposées ;

Le cas où deux radicaux phénylques sont substitués en *para* d'une manière identique est de beaucoup plus fréquent.

Ces corps répondent à la formule générale



7° Dans les dérivés amidés de cette classe, tout ce qui tend à diminuer l'écart entre les fonctions AzH^2 et Cl , agit en diminuant les propriétés colorantes.

Un excès d'acide change la coloration et l'affaiblit à la fois. Dans $\text{—AzH}^2\text{Cl}$ le caractère basique AzH^2 est neutralisé.

Un excès d'acide ou de base décolore la matière, qu'elle soit, ou non, sulfonée ; ce qui prouve que le radical (SO^3H) , quand il se trouve substitué à un atome d'hydrogène de phényle amidé, n'altère nullement les fonctions basiques de AzH^2 , situé en *para* vis-à-vis du carbone méthanique.

C'est donc bien l'opposition fonctionnelle de AzH^2 et de Cl qui caractérise la constitution des corps de cette classe de matières colorantes.

Entre les quatre radicaux que l'on voit groupés autour de l'atome de carbone, deux offrent la plus grande différence que l'on puisse concevoir en chimie.

Et l'on voit que ce que, pour abréger, j'appellerai la « dissymétrie de fonctions », correspond au point de vue optique à un effet bien plus énergique que la dissymétrie de figure. L'une cause une simple déviation du plan de la lumière polarisée, l'autre est concomitante de l'extinction plus ou moins complète de séries entières de radiations lumineuses.

N° 37. — Sur le dosage de l'ammoniaque par le colorimètre(1) ; par M. Louis ILOSVAY de NAGY ILOVA.

Le dosage d'une petite quantité d'ammoniaque se fait, avec la plus grande précision, par le colorimètre de Wolff. A l'aide de ce colorimètre, on peut comparer une colonne de liquide d'une hauteur considérable avec un large champ de vision et arriver ainsi à

(1) *Dissertations sur les sciences naturelles*, publiées par l'Académie des sciences hongroise, t. 23, n° 1 ; 1893.

des résultats précis avec des solutions très diluées. L'intensité de la coloration qu'on peut atteindre avec le réactif de Nessler dépend de sa qualité. Il semble que l'absence des chlorures soit une cause de coloration plus intense ; donc, une solution de cette nature est plus sensible et aussi plus propre à réagir sur des traces d'ammoniaque.

Je prépare cette solution de la manière suivante : 2 grammes d'iodure de potassium sont dissous dans 5 centimètres cubes d'eau ; en chauffant un peu cette solution, j'y ajoute 3 grammes d'iodure de mercure. Dès que la solution est parfaitement refroidie, j'y ajoute 3 grammes d'iodure de mercure, puis j'y verse 20 centimètres cubes d'eau et j'attends que la précipitation nécessaire ait lieu ; après avoir filtré la solution, j'ajoute à 20 centimètres cubes 30 centimètres cubes d'hydroxyde de potassium à 20 0/0. J'emploie cette solution devenue limpide pour mes expériences.

Cette solution est un peu plus jaune que celle décrite par MM. Hadow-Miller (1), mais elle est considérablement plus sensible. La sensibilité de la solution sera encore la même au cas où l'on emploie du sodium au lieu de potassium.

Puisque le tube du colorimètre de Wolff peut contenir 110 centimètres cubes de solution, j'ai employé cette quantité, y ajoutant 1 centimètre cube du réactif de Nessler. J'ai trouvé, à l'aide de ce réactif, préparé comme je l'ai dit ci-dessus, une coloration sensible pour la reconnaissance, de 0^{mg},02 d'ammoniaque dans 110 centimètres cubes de solution, tandis que le réactif préparé selon Hadow-Miller produit, avec 0^{mg},05 d'ammoniaque, une coloration qui approche tout à fait des limites extrêmes.

Comme il ne convient pas d'employer des solutions plus concentrées que celles contenant 0^{mg},1 d'ammoniaque sur 110 centimètres cubes, j'étais forcé d'employer le procédé recommandé en ce cas, c'est-à-dire de diluer d'avance les solutions plus concentrées, conformément aux circonstances.

Si, après avoir versé le réactif de Nessler, on remarque que la solution contient plus de 0^{mg},1 d'ammoniaque sur 110 centimètres cubes, la dilution de la solution colorée avec de l'eau ne produira pas une solution qu'on puisse employer pour les comparaisons. A l'aide du tableau suivant, on voit qu'en ajoutant à 110 centimètres cubes de solution d'ammoniaque d'une concentration variée, 1 centimètre cube du réactif de Nessler, préparé par mon procédé ou par l'autre, et en diluant les solutions colorées avec un volume

(1) *Zeitschrift f. analyt. Chemie*, 1869, VIII Jahrgang, p. 353.

égal d'eau, la quantité d'ammoniaque sera moindre que celle qu'on devrait obtenir, parce que la coloration de la solution diluée avec de l'eau diminue, non pas en proportion de la dilution, mais dans une mesure quelque peu plus forte.

| AMMONIAQUE
en milligrammes
dans
une solution
de 110 centimètres
cubes. | LE LIQUIDE COLORÉ
dilué avec
un volume égal d'eau
contiendra
dans 110 centimètres
cubes. | VALEURS RÉSULTANT DE L'EMPLOI | |
|---|---|-----------------------------------|---------------------------|
| | | du réactif
selon Hadow-Miller. | de sa
propre solution. |
| 0,1 | 0,05 | 0,0424 | 0,044 |
| 0,075 | 0,0375 | 0,0311 | 0,0331 |
| 0,05 | 0,025 | 0,0223 | 0,0225 |
| 0,01 | 0,005 | » | 0,0012 ? |

On voit, par ces chiffres, que le composé coloré résultant de l'ammoniaque et du réactif de Nessler, que ce soit de l'iodure de mercure-ammonium ou quelque autre, ne se maintient pas, mais se décompose par l'eau; et qu'une certaine partie de l'ammoniaque devient libre par suite de la dilution. En conservant le liquide pendant un temps prolongé, il se décompose totalement, l'iodure de mercure en sort sous la forme de cristaux, et en versant de nouveau le réactif de Nessler dans la solution incolore décantée, l'on pourra y démontrer la présence de l'ammoniaque.

1. — Dosage de l'acide azoteux avec le colorimètre.

En ce qui concerne le dosage de l'acide azoteux, c'est le procédé de Frommendorff (1) qui est le plus recommandable entre toutes les méthodes colorimétriques. D'après ce procédé, si la solution qu'il faut analyser contient 0,01-0^{me},04 d'anhydride azoteux sur 100 centimètres cubes, l'on peut compter sur un résultat satisfaisant. Mais il faut bien avoir égard à la sensibilité de l'amidon; en outre, si la solution ne contient que peu d'acide azoteux, la réaction se fait attendre assez longtemps, et si la solution n'est pas bien à l'abri de l'influence de la lumière, celle-ci aussi peut mettre en liberté de l'iode, ce qui diminue bien la valeur de ce procédé.

MM. Preusse et Tiemann (2) recommandent pour le dosage colo-

(1) TIEMANN-GARTNER, *Die chem. und mikroskopisch-bacteriologische Untersuchung des Wassers*, 1889, p. 148.

(2) *Ibid.*, p. 151.

rimétrique de l'acide azoteux, la métaphénylènediamine. Selon eux, la couleur du triamidobenzène est encore assez marquée, s'il y a 0^{mg}003 d'anhydride azoteux dans 100 centimètres cubes de solution. Elle ne doit pas excéder 0^{mg}03. MM. G. et H. Krüss condamnent ce procédé dans leur ouvrage : *Kolorimetrie und quantitative Spectralanalyse*; mais comme ils ne donnent pas de détails, je l'ai essayé moi-même pour voir quels résultats on peut en obtenir.

Pour mes expériences j'ai employé deux solutions. J'ai dissous dans un cas, la métaphénylène diamine, dans l'acide sulfurique; dans l'autre, dans l'acide acétique dilué.

Par des expériences nombreuses je me suis convaincu que la précision du résultat dépend de la quantité d'acide sulfurique. En préparant un litre de solution de 2^{gr}5 de métaphénylènediamine, décolorée avec du noir animal, à l'aide de 20 centimètres cubes d'acide sulfurique ou d'acide acétique cinq fois normal, j'ai mêlé à 110 centimètres cubes du liquide que je voulais examiner 2 centimètres cubes de l'un ou de l'autre de ces réactifs et j'ai toujours trouvé des résultats exacts. Mais quand j'ai versé, avant d'y mêler le réactif, seulement 1^{cc}1 d'acide sulfurique cinq fois normal, au liquide que je voulais examiner, la quantité d'acide azoteux diminuait même de 10-30 0/0. Une plus grande quantité d'acide acétique ne diminue pas la coloration de la solution, mais, au contraire, lui est favorable.

Si le liquide type contient 0^{mg}2 d'acide azoteux (AzO³ — c'est le reste de l'acide azoteux que j'employais toujours dans mes calculs), l'on peut encore doser avec précision 0^{mg}05; — s'il contient 0^{mg}05 ou 0^{mg}025, la quantité dosable est de 0^{mg}01. Peut-être que l'acide sulfurique en excès empêche l'acide azoteux de prendre part en totalité à la formation du composé azoïque, ou bien, en présence de trop d'acide sulfurique, le triamidoazobenzène se décompose partiellement.

Donc l'observation de MM. Krüss paraît fondée en ceci, qu'en présence de l'acide sulfurique en excès, on ne peut compter avec la métaphénylènediamine sur des résultats satisfaisants; mais s'il n'y a d'acide sulfurique que tout au plus deux fois autant que ce qui transforme la métaphénylènediamine en sel normal, l'on peut assez bien employer même la métaphénylènediamine.

Ce procédé a pourtant le défaut suivant, soit qu'on prépare le réactif à l'acide sulfurique, soit à l'acide acétique, c'est qu'il se colore en deux ou trois jours, même si on le maintient dans un lieu sombre, de telle manière qu'on ne peut plus l'employer, et, de plus, l'œil devient vite peu sensible à la couleur jaune du

triamidobenzène. Ces deux circonstances m'ont porté à examiner le réactif de Griess au point de vue de son emploi pour le dosage plus satisfaisant de l'acide azoteux.

Le réactif de Griess a été employé pour la première fois par M. A. Percy Smith (1) pour le dosage approximatif de l'acide azoteux. M. S. Neumann et moi-même, avant d'employer le colorimètre, nous étions d'avis qu'on ne pouvait employer ce réactif convenablement. Des expériences avec le colorimètre m'ont convaincu du contraire. J'ai préparé, pour le colorimètre de Gallenkamp dont le vase prismatique peut contenir 150 centimètres cubes de solution, 200; pour le colorimètre de Wolff, 110 centimètres cubes de solution. En 200 centimètres cubes de solution, le reste d'acide azoteux AzO^2 ne doit pas excéder $0^{\text{mgr}},4$; mais l'œil est beaucoup plus sensible à la coloration d'une solution qui ne contient que $0^{\text{mgr}},05$, et encore moins d'acide azoteux.

Si 200 centimètres cubes de liquide type contiennent $0^{\text{mgr}},05$ AzO^2 , on peut encore fort bien doser $0^{\text{mgr}},005$ d'acide azoteux dans un volume égal; mais quand le poids de l'acide azoteux n'est que de $0^{\text{mgr}},0025$ dans 200 centimètres cubes, la différence peut varier de ± 20 0/0. Si la solution type dans 200 centimètres cubes contient $0^{\text{mgr}},01$ d'acide azoteux et si la solution dans laquelle on veut doser l'acide azoteux en contient $0^{\text{mgr}},0025$, la différence ne monte qu'à ± 2 0/0.

On peut employer le colorimètre de Wolff moins commodément mais aussi sûrement que celui de Gallenkamp et avec plus de succès, quand on veut opérer avec des solutions très diluées.

Si, par exemple, un liquide type de 110 centimètres cubes contient $0^{\text{mgr}},0025$ d'acide azoteux, $0^{\text{mgr}},00125$ sont encore bien lisibles; le dosage de $0^{\text{mgr}},000625$ sera encore bien exact; mais si le poids de l'acide azoteux est de $0^{\text{mgr}},000625$ dans la solution de même volume, la détermination de $0^{\text{mgr}},0003125$ sera tout à fait incertaine. En ce cas, la proportion de la solution serait 1 : 352 millions.

Une quantité minime d'acide azoteux qu'on ne peut diluer à 110 centimètres cubes peut être dosée avec le colorimètre de Laurens parce que le tube de ce dernier ne peut contenir que tout au plus 12 centimètres cubes de solution.

J'ai employé ordinairement le colorimètre de Gallenkamp et seulement par exception celui de Wolff. J'ai préparé les solutions en mesurant l'acide azoteux sous la forme d'azotite de potassium dans une éprouvette graduée contenant 200 centimètres cubes (ou

(1) *Chemisches Centralblatt*, 1877, III Folge, XVIII Jahrgang, p. 1267.

110 centimètres cubes); puis, sans égard au degré de concentration de la solution, j'y ai versé 10 centimètres cubes d'acide sulfanilique dissous dans l'acide acétique et une quantité égale de naphtylamine dissoute dans le même acide et j'ai dilué le tout à 200 centimètres cubes (ou 110 centimètres cubes).

J'ai employé l'acide sulfanilique et la naphtylamine dans une solution de la même concentration que celle dont je m'étais servi déjà antérieurement pour la détermination qualitative de l'acide azoteux (1). Selon la recommandation de M. Lunge (2), je ne conserve pas ces deux solutions à l'état de mélange, parce qu'une solution d'un volume considérable, exposée à l'effet de l'acide azoteux de l'air, ne peut être conservée de cette façon. 10 centimètres cubes d'acide acétique 5 fois normal contiennent 0^{mg},038 d'acide sulfanilique, respectivement 0^{mg},0038 de naphtylamine, c'est-à-dire à peu près 100 fois autant d'acide sulfanilique et 10 fois autant de naphtylamine qu'il en faut pour transformer 1 milligramme de AzO². Il ne convient pas de diminuer la quantité des réactifs; quand je les diminuais de moitié, l'action ne se faisait sentir que dans un temps deux ou trois fois plus long.

Dans une solution de 200 centimètres cubes, 0^{mg},1 de AzO² produit une coloration d'un fort rouge foncé, ce qui rend la mesure difficile; mais avec 0^{mg},05, la couleur est d'un rouge assez favorable. Le résultat était également excellent si je produisais le plus haut degré de coloration en maintenant le mélange à froid (selon la concentration 1 à 2 heures), c'est-à-dire à la température de la chambre, ou si j'accélérais la réaction par le chauffage. Dans ce dernier cas, la solution était prête à être examinée en dix minutes. Cinq minutes suffisent pour chauffer 200 centimètres cubes de solution à 90° C., et cinq autres minutes pour la refroidir de 90° à la température de la chambre.

La benzènesulfoacide-azo-2-naphtylamine formée ne se maintient dans la solution pendant un temps prolongé que dans le cas où elle a un certain degré de concentration. Donc, dans une solution de 200 centimètres cubes, un colorant produit avec 0,1-0^{mg},06 de AzO² ne se maintient en solution que pendant deux à trois heures. Une solution contenant 0^{mg},05 se conserve pendant douze heures, tandis que des solutions dans lesquelles le colorant s'est formé par 0^{mg},04 ou moins de AzO², ne sont sujettes à aucun changement pendant vingt, vingt-quatre ou même quarante heures, surtout si

(1) *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 3^e série, t. 2, p. 338; 1889.

(2) *Zeitschrift f. angewandte Chemie*, 1889, Heft 23.

elles ne sont pas exposées à l'action directe des rayons du soleil.

Si les mesures sont bien faites, on peut opérer avec une précision étonnante, sans commettre une erreur même de 1/2 0/0.

J'ai encore essayé de constater si ce procédé pouvait être employé pour le dosage de l'azotite en présence de l'hydroxyde ou du carbonate de potassium. J'ai trouvé que l'acide acétique peut être employé pour la saturation, parce que la couleur de solution prend une nuance violacée et ne peut plus être comparée au liquide type ; mais l'acide sulfurique dilué n'altère pas la sensibilité du procédé s'il n'est pas en excès.

Quant à la manière de procéder, je dois faire remarquer qu'en employant des solutions plus concentrées pour la saturation, j'ai d'abord, autant que possible, diluées avec de l'eau ; puis j'ai laissé les solutions saturées avec précaution et mêlées avec les réactifs se refroidir jusqu'à la température de la chambre, et c'est seulement alors que je les ai diluées avec de l'eau jusqu'au volume nécessaire,

Quant au rôle de l'acide sulfurique, j'ai fait les expériences suivantes :

1° Si la solution ne contient que 1 centimètre cube (sur 20) d'acide sulfurique 5 fois normal en excès, l'effet du réactif est le même, comme s'il n'y avait qu'une solution pure d'azotite, et, en dosant les solutions après une heure, l'on y trouve l'acide azoteux sans défaut ;

2° 5 centimètres cubes d'acide sulfurique 5 fois normal en excès diminuent les valeurs ; mais tandis que les chiffres que donnent les solutions exposées à une lumière diffuse en montant après un certain temps à une certaine valeur ne les excèdent plus, celles protégées contre la lumière donnent, dans une période trois à quatre fois plus longue que celles sans acide sulfurique en excès, des valeurs correctes ;

3° 10 centimètres cubes d'acide sulfurique 5 fois normal en excès retardent encore plus le cours de la réaction ; mais si l'effet de la lumière est paralysé, on obtiendra des valeurs assez satisfaisantes.

En résumé, on peut constater que les réactifs de Griess, dissous dans l'acide acétique, peuvent, dans des circonstances données, servir à la détermination colorimétrique de l'acide azoteux. On peut observer le mieux et le plus sûrement des solutions contenant 0,05-0,01 d'acide azoteux, en employant comme réactif le colorant azoté et les erreurs sont réduites à leur degré minimum si la coloration de la solution qu'on veut comparer est plus intense que 40-60 0/0 de la coloration du liquide coloré type. Si la solution

d'une coloration plus intense que celle qu'on peut doser avec le liquide type contenant 0^{mg},05 d'acide azoteux, il faut la diluer avec de l'eau. En ce cas, la dilution n'altère pas le résultat, car l'eau n'a aucune action sur le colorant formé, et la coloration de la solution est en proportion exacte avec le poids de l'acide azoteux. La dernière conclusion est valable aussi pour la coloration de la solution du triamidobenzène.

La solution titrée d'azotite de potassium ne peut être conservée pendant plusieurs mois, parce que l'azotite se transforme lentement en nitrate ; donc il faut contrôler la solution au moins une fois par mois.

Cette façon de doser l'acide nitreux par le colorimètre peut être employée aussi pour la détermination de l'acide azoteux dans les eaux naturelles.

II. — Dosage de l'acide azotique et de l'acide azoteux par le colorimètre.

Le dosage de l'acide azotique ne peut se faire autrement qu'en le réduisant à l'état d'ammoniaque. La diphenylamine, dissoute dans l'acide sulfurique concentré, ne peut être proprement employée à ce but, parce que l'acide sulfurique concentré attaque les parties métalliques du colorimètre et parce que la quantité qu'il faudrait employer causerait des frais trop considérables.

Selon MM. Tiemann et Gartner (1), l'acide azotique ne peut être réduit sans perte ni dans une solution acidulée, ni dans une solution alcaline. Ils ne publient pas les résultats trouvés en présence des acides ; mais, dans des solutions alcalines, les expériences les mieux réussies font preuve d'une perte d'au moins 10 0/0. Depuis ces expériences, M. Ulsch (2) a aussi publié les siennes, lesquelles ont prouvé qu'on peut réduire l'acide azotique en le traitant par l'hydrogène développé au contact de l'acide sulfurique et du fer réduit, d'une manière assez précise et assez prompte. Ulsch procédait à ses expériences avec 0^{gr},5 d'azotate de potassium ; je devais me convaincre du degré de précision que je pouvais atteindre en opérant avec de l'azotate de potassium en quantité bien moindre et en dosant l'ammoniaque avec le colorimètre.

Il fallait étudier avec une attention particulière toutes les circonstances qui pouvaient devenir des causes d'erreurs occasionnées

(1) TIEMANN-GARTNER, *Die chem. und mikroskopisch-bakteriologische Untersuchung des Wassers*, 1889, p. 205-212.

(2) *Zeitschrift f. analyt. Chemie*, 1891, t. 30, p. 175.

par les substances employées. La quantité d'azotite, d'azotate et d'ammoniaque de l'hydroxyde de potassium, les composés oxygénés de l'azote sur la surface du fer réduit, et par hasard ceux de l'acide sulfurique employé pour dégager l'hydrogène, et en tout cas l'ammoniaque absorbée par l'acide sulfurique, pouvaient devenir des causes permanentes d'erreurs.

J'ai employé pour la réduction 5 à 6 grammes de fer réduit et assez d'acide sulfurique, toujours en quantité égale. La réduction se fait par chauffage en quarante-cinq à cinquante minutes. Alors, versant la quantité nécessaire d'hydroxyde de potassium et d'eau, j'ai distillé l'ammoniaque dans un courant d'hydrogène. J'ai recueilli le produit de la distillation dans un alambic gradué de 100 centimètres cubes communiquant avec deux tubes de Peligot, contenant 10-10 centimètres cubes d'eau distillée, acidulée par 1 centimètre cube d'acide sulfurique normal. Il faut faire la distillation assez lentement pour que 100 centimètres cubes d'eau distillent en quarante à cinquante minutes. Je me suis orienté avant chaque expérience pour savoir combien de 100 centimètres cubes d'eau il me faut distiller pour recueillir entièrement l'ammoniaque. En cherchant, par exemple, 8^{me}, 505 d'ammoniaque, les cinquièmes 100 centimètres cubes d'eau ne contenaient plus d'ammoniaque dosable, et en distillant 300 centimètres cubes d'eau, les tubes de Peligot ne contenaient plus autant d'ammoniaque qu'on aurait pu doser avec le colorimètre.

J'ai fait d'abord des expériences avec 5 centimètres cubes de solution décimale d'azotate de potassium. J'ai trouvé, en moyenne, 5 0/0 moins d'ammoniaque que ce qui devait résulter. J'ai réduit ensuite 10 centimètres cubes d'azotate de potassium centinormal. Au lieu de 1^{me}, 701 d'ammoniaque, j'ai trouvé, comme valeur moyenne de 7 expériences, 0,59 0/0 de moins. Quand j'ai réduit seulement 2 centimètres cubes d'azotate de potassium centinormal, j'ai obtenu, comme valeur moyenne de 7 expériences, 0,73 0/0 de moins. Des résultats encore plus précis sont désirables, mais difficiles à atteindre; donc, tant qu'il n'y a pas de meilleur procédé pour doser une quantité si minime d'acide azotique, je crois qu'on peut bien employer celui que je viens de décrire.

On peut réduire l'azotite de la même façon que l'azotate, et, en le diluant de la manière correspondante, une quantité même minime d'acide azoteux n'éprouvera pas de perte sous l'action de l'acide sulfurique. On peut réussir même avec une solution plus concentrée d'azotite, si on la verse goutte à goutte dans le mélange réducteur. A l'aide de ce procédé, il est possible de doser à la fois des quan-

tités minimales d'azotite et d'azotate. Dans ce but, l'on dose l'acide azoteux d'une partie de la solution avec le réactif de Griess, tandis qu'une autre partie est réduite à l'état d'ammoniaque; alors on dose l'ammoniaque correspondant à l'azotite et à l'azotate, et, en retranchant l'ammoniaque formée par l'azotite, le reste donne la quantité de l'ammoniaque réduite de l'azotate. Puisqu'en réduisant une solution d'azotite de potassium titré, j'ai trouvé toujours plus d'ammoniaque que je n'en devais trouver, je pouvais supposer que le surplus provenait de l'azotate contenu dans l'azotite; par conséquent, j'ai soustrait du total de l'ammoniaque résultant de la réduction non seulement la quantité d'ammoniaque correspondant à l'azotite, mais encore celle qui correspondait à l'azotate contenu dans la solution de l'azotite.

L'on peut juger la valeur de ce procédé par les données du tableau suivant :

| NUMÉRO
de l'expé-
rience. | AzO ³ pesé
en mil-
ligrammes. | AzO ³ trouvé
en mil-
ligrammes. | DIFFÉRENCE
en 0/0. | AzO ³ pesé
en mil-
ligrammes. | AzO ³ trouvé
en mil-
ligrammes. | DIFFÉRENCE
en mil-
ligrammes. |
|---------------------------------|--|--|-----------------------|--|--|-------------------------------------|
| 1 | 0,2 | 0,1994 | -0,10 | 1,2378 | 1,2336 | -0,17 |
| 2 | 0,2 | 0,2012 | +0,60 | 1,2378 | 1,2272 | -0,67 |
| 3 | 0,2 | 0,2004 | +0,12 | 1,2378 | 1,2319 | -0,47 |
| 4 | 0,2 | 0,1992 | -0,40 | 1,2378 | 1,2316 | -0,50 |

Cette méthode a un défaut, c'est que si le fer réduit n'est pas pur, la valeur est presque toujours douteuse. Dans le commerce, on ne peut guère trouver de fer réduit chimiquement pur. La plus grande partie de ce produit, au contact de l'acide sulfurique, développe non seulement de l'hydrogène, mais encore de l'hydrogène sulfuré, de l'hydrogène phosphoré et des carbures d'hydrogène. L'hydrogène sulfuré ne distille pas pendant la distillation de l'ammoniaque, mais l'hydrogène phosphoré et les carbures d'hydrogène distillent et gâtent l'action normale du réactif de Nessler. La solution, d'abord transparente, se trouble en cinq à dix minutes, de sorte qu'on ne peut l'employer pour comparer les colorations. Cet inconvénient peut être évité si l'on distille 200 à 300 centimètres cubes de la solution avant d'y mêler l'hydroxyde de potassium; ou, si cela n'a pas lieu, on acidule l'eau distillée avec un peu d'acide sulfurique et en la diluant après cela, on en éloigne les gaz empêchant la réaction en distillant les deux tiers de l'eau et en

y mêlant de l'hydroxyde de potassium, puis on la distille encore une fois. Une perte minime est inévitable à la suite de cette distillation répétée, mais l'expérience est au moins réalisable.

N° 38. — Dosage rapide des composés xantho-uriques de l'urine; par M. G. DENIGÈS.

La méthode d'Haycraft, pour le dosage de l'acide urique, consiste, comme on sait, à traiter un volume donné d'urine par l'azotate d'argent ammoniacal, en présence de bicarbonate de soude, ou d'un sel magnésien, à filtrer et laver le précipité, à le dissoudre dans l'acide azotique dilué, enfin à doser l'argent dans la solution obtenue, par le procédé de Volhard, à l'aide de l'isosulfocyanate de potassium et d'un persel de fer, tel que l'alun ferrique, comme indicateur.

De la proportion d'argent trouvée, Haycraft déduit la quantité d'acide urique, car il admet que le précipité contient tout cet argent sous forme d'urate argentique, renfermant une molécule d'acide urique pour un atome de métal.

Dans une étude (1) très soignée sur les *procédés de dosage de l'acide urique*, M. Deroide a fait voir que si les idées d'Haycraft n'étaient pas absolument justifiées, en ce qui concerne la composition du précipité argentique obtenu dans l'urine, liquide complexe renfermant d'autres substances que l'acide urique actives sur l'azotate d'argent ammoniacal; la méthode de cet auteur pouvait cependant fournir des renseignements précieux sur l'élimination, encore si peu connue, des composés xantho-uriques de l'urine, et, par suite, ne devait pas être délaissée.

Elle tend d'ailleurs à se généraliser de plus en plus et à entrer dans la pratique; mais sous sa forme actuelle, et malgré les modifications que lui ont fait subir Hermann, d'une part, et surtout M. Deroide, elle n'en reste pas moins encore longue et délicate, et ne constitue pas un véritable procédé clinique.

Le précipité formé dans l'urine par l'azotate d'argent ammoniacal, en présence d'un sel magnésien, est, en effet, d'une filtration interminable, lorsqu'on opère avec un filtre d'analyse; en s'aidant d'un entonnoir à succion et de la trompe, on accélère cette filtration, mais le lavage est encore très laborieux.

Avec un grand filtre ordinaire, à plis, la filtration de la presque

(1) DEROIDE, *Revue biologique du nord de la France et Thèse de la Faculté de médecine de Lille*, 1891.

totalité du liquide est très rapide, seules, les dernières portions sont longues à traverser le papier ; si donc on avait un moyen de déterminer la quantité d'argent non précipitée dans une portion aliquote du liquide filtré, l'opération serait bien simplifiée et rendue infiniment plus courte.

Mais cette détermination ne peut se faire par les procédés actuels, qui consistent à effectuer le dosage de l'argent en milieu neutre (méthode de Mohr), ou acide (méthode de Volhard), car, dans ces conditions, les chlorures de l'urine, passés dans le filtratum, précipiteraient l'argent, en empêchant tout dosage.

Aussi, Czapek (1), reprenant une idée autrefois émise par Sal-kowski, a-t-il tenté d'opérer en milieu ammoniacal, en se servant d'une solution titrée de sulhydrate alcalin. L'essai n'a eu aucun succès : de l'aveu de tous ceux qui l'ont étudiée, la modification proposée par Czapek est extrêmement délicate, la fin de la réaction est difficile à apprécier, et le réactif de précipitation très altérable ; elle ne pouvait à aucun point de vue entrer dans l'analyse courante.

J'ai pensé pouvoir arriver à de meilleurs résultats en appliquant un principe que j'ai brièvement indiqué il y a peu de temps, à propos d'une *méthode générale pour le dosage volumétrique de l'argent, sous une forme quelconque* (2), et qui consiste à utiliser la formation, en liquide ammoniacal, du cyanure double d'argent et de potassium, et à se servir d'iodure potassique comme réactif indicateur.

Les résultats ont été des plus satisfaisants et cadrent entièrement avec ceux que donne le dosage direct de l'argent dans le précipité.

Pour être mise en pratique, la méthode nécessite les solutions suivantes :

1° *Solution A.* — On met dans un ballon de 1 litre, 150 grammes de chlorure d'ammonium, 100 grammes de chlorure de magnésium et on remplit aux trois-quarts avec de l'ammoniaque, on bouche et on porte le tout dans un bain d'eau à 25°-30° ; après quelques minutes d'agitation, et alors que les sels sont à peu près dissous, on achève de remplir jusqu'au trait de jauge avec de l'ammoniaque, on agite encore et on filtre.

Après refroidissement à 15°, on mélange un volume déterminé de ce liquide (soit 250^{cc}), avec un égal volume de solution déci-normale d'azotate d'argent (à 17^{gr} par litre). Cette solution argentique,

(1) CZAPEK, *Zeitschr. f. physiol. Chemie*, t. 14, p. 31.

(2) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 26 décembre 1893.

ammoniac-magnésienne, est donc demi-déci-normale, elle d'une bonne conservation, surtout en flacons jaunes; c'est elle je désigne par la lettre A.

2^e *Solution B.* — On met dans un matras de 1 litre, 10 gram de cyanure de potassium pur et environ un demi-litre d'eau; a dissolution, on ajoute 10 centimètres cubes d'ammoniaque e filtre, *cette liqueur est d'une conservation presque indéfinie* (1)

Pour la titrer et la ramener à un titre décimal, on en met 20 timètres cubes dans un vase de Bohême, on ajoute 100 centimètres cubes d'eau, 10 centimètres cubes d'ammoniaque, quelques gouttes de solution, ou un petit cristal d'iodure de potassium, puis verse de l'azotate d'argent déci-normal jusqu'à louche faible persistant.

Soit t la dose d'azotate d'argent ainsi dépensée. Si cette dose été employée pour saturer 2 t centimètres cubes de solution de nure de potassium, celle-ci eût été équivalente à une solution de déci-normale d'argent; pour rendre telle la liqueur que nous avons préparée, il nous suffira d'ajouter $(2t - 20)$ centimètres cubes d'eau à chaque 20 centimètres cubes de cette dernière.

Dans la pratique, on prendra par exemple 900 centimètres cubes de cette solution (soit 45 fois 20^{es}), et on ajoutera $(2t - 20)$ centimètres cubes d'eau; on aura ainsi la solution normale au vingtième que j'appelle liqueur B; son titre est à peu près invariable, il suffit de le vérifier tous les mois.

3^e *Solution d'iodure de potassium à 20 0/0*, alcalinisée par l'ammoniaque, pour la conserver incolore.

4^e *Solution déci-normale d'azotate d'argent à 17 grammes de sel par litre.*

Manuel opératoire. — On prend 100 centimètres cubes d'urine on y ajoute 25 centimètres cubes de liqueur A; on agite et on filtre le mélange sur un filtre à plis de 20 à 25 centimètres de diamètre la filtration est très rapide et dure à peine quelques minutes on prélève 100 centimètres cubes du filtratum correspondant à 80 centimètres cubes d'urine, on y ajoute 20 centimètres cubes de solution B, quelques gouttes d'iodure de potassium et de l'azotate d'argent N/10, jusqu'à louche persistant; soit q la quantité de liqueur d'argent employée pour obtenir ce louche, on calculera comme suit :

100 centimètres cubes d'urine, ayant été étendus à 125 centimètres cubes, par addition de 25 centimètres cubes de la solution

(1) *Ibid.*

100 centimètres cubes du filtratum représentent $\frac{100 \times 100}{125} = 80^{es}$

d'urine; de plus, tout se passe comme si ces 80 centimètres cubes avaient été amenés à un volume de 100 centimètres cubes par addition de 20 centimètres cubes d'azotate d'argent N/20, ou de 10 centimètres cubes d'eau et 10 centimètres cubes d'azotate d'argent N/10.

Sur ces 10 derniers centimètres cubes, une partie x a été précipitée par les composés xantho-uriques; l'autre partie $(10-x)$, est restée en dissolution: or, cette seconde partie est telle, qu'ajoutée à la quantité q d'azotate d'argent N/10 employée pour obtenir le louche, elle sature 20 centimètres cubes de solution cyanurée, équivalente à 10 centimètres cubes d'azotate d'argent N/10.

On a donc :

$$(10-x) + q = 10 \quad \text{d'où} \quad x = q,$$

telle est la proportion de liqueur argentique précipitée par 80 centimètres cubes d'urine, 1 litre d'urine en précipiterait :

$$\frac{q \times 1000}{80} = q \times \frac{100}{8},$$

et comme 1 centimètre cube d'azotate d'argent N/10 correspond à 0^{sr} 0168 d'acide urique, la quantité de composés xantho-uriques renfermés dans 1 litre d'urine et exprimés en acide urique, sera :

$$q \times \frac{100}{8} \times 0^{sr} 0168 = q \times \frac{1,68}{8} = q \ 0^{sr} 21.$$

En d'autres termes, en opérant comme nous l'avons indiqué, il suffira, pour avoir par litre d'urine la dose des composés xantho-uriques, exprimés en acide urique, de multiplier par 0^{sr} 21, le nombre de centimètres cubes d'azotate d'argent employés pour avoir un louche persistant dans 100 centimètres cubes de filtratum.

Le tableau qui suit fait voir l'identité des chiffres obtenus par le procédé Haycraft-Hermann, et par la nouvelle méthode :

| NUMÉROS
d'ordre. | HAYCRAFT-HERMANN. | NOUVELLE
méthode. | NUMÉROS
d'ordre. | HAYCRAFT-HERMANN. | NOUVELLE
méthode. |
|---------------------|-------------------|----------------------|---------------------|-------------------|----------------------|
| 1 | 0,672 | 0,672 | 6 | 0,681 | 0,681 |
| 2 | 0,387 | 0,389 | 7 | 0,115 | 0,115 |
| 3 | 0,590 | 0,567 | 8 | 0,290 | 0,291 |
| 4 | 0,210 | 0,210 | 9 | 0,115 | 0,120 |
| 5 | 0,875 | 0,882 | 10 | 0,733 | 0,736 |

| | LEVURE MATE. | | | | | LEVURE BASSE. | | Liebig. | |
|--------------------|----------------|--------------|---------|--------|---------|----------------|---------|---------|------------|
| | Schlossberger. | Mitcherlich. | Malder. | Dumas. | Wagner. | Schlossberger. | Wagner. | | |
| Carbone | 50.05 | 47.0 | 50.08 | 50.6 | 45.5 | 47.83 | 52.5 | 34.6 | Carbone. |
| Hydrogène | 6.52 | 6.6 | 7.16 | 7.3 | 6.2 | 6.69 | 7.2 | 6.6 | Hydrogène. |
| Azote..... | 11.84 | 10.0 | 11.08 | 15.0 | 9.4 | 9.77 | 9.7 | 7.41 | Azote. |
| Oxygène et soufre. | 31.59 | 36.4 | 30.98 | 27.1 | 38.9 | 35.61 | 30.6 | 0.681 | Soufre. |

Dans ces analyses, le soufre n'a pas toujours été dosé ; les chiffres sont calculés pour la levure sèche, abstraction faite des cendres, d'après M. Duclaux.

L'analyse immédiate a été faite également par plusieurs auteurs, M. Duclaux donne les chiffres suivants pour une levure à 8 0/0 d'azote, d'après Negeli et Lœves :

| | |
|--|-----|
| Cellulose et mucilage formant la membrane cellulaire.... | 37 |
| Matières protéiques.. | 36 |
| { Albumine ordinaire..... | |
| { Matières phosphorées peu stables, | |
| analogues à la caséine du gluten. | 9 |
| Peptones précipitables par l'acétate de plomb | 2 |
| Graisses | 5 |
| Cendres..... | 7 |
| Matières extractives..... | 4 |
| | 100 |

Payen a donné comme composition de la levure :

| | |
|-----------------------|-------|
| Matière azotée | 62.73 |
| Cellulose..... | 22.37 |
| Graisse | 2.10 |
| Matière minérale..... | 5.80 |

Belohoubeck a donné une analyse beaucoup plus complète, mais malheureusement faite par un procédé spécial :

| | LEVURE ORDINAIRE. | LEVURE SÈCHÉE. |
|--------------------------|-------------------|----------------|
| Eau | 68.02 | » |
| Matières azotées | 13.10 | 40.70 |
| — grasses..... | 0.90 | 2.80 |
| Cellulose..... | 1.75 | 5.50 |
| Matière amyliacée | 14.00 | 44.00 |
| Acide organique..... | 0.34 | 1.10 |
| Matières minérales | 1.77 | 5.50 |
| | 100 | 100 |

Le chiffre marqué sous la rubrique *matière amylacée* n'est de l'amidon, mais un produit obtenu par un procédé particulier, probablement l'action des acides étendus; cette matière amylo est sans doute, comme la *matière gommeuse* de M. Béchamp et M. Schützenberger, formée par des dérivés mannosiques et xylo-siques.

La matière minérale ou cendres de la levure varie beaucoup de quantité dans les diverses analyses :

Levure supérieure.

| | | |
|------------------------|-------|---------------|
| Wagner, Schlossberger. | Büll. | Mitscherlich. |
| 2.5 0/0 | 8.9 | 7.7 |

Levure inférieure.

| | | | |
|----------------|---------------|---------|----------|
| Schlossberger. | Mitscherlich. | Wagner. | Maljean. |
| 3.5 | 7.5 | 5.3 | 7.75 |
| 4.0 | " | " | 7.50 |

Les cendres ont la composition suivante :

| LEVURES
HAUTES. | | LEVURES
BASSES. | | LEVURES
BASSES. | | | LEVURE
SUPÉRIEURE. | LEVURE
INFÉRIEURE. | LEVURE
SUIVANTE
Blanc |
|--------------------|--------|--------------------|------|--------------------|-------------------------|--------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------------|
| Payen. | | Béchamp. | | Liebig. | | | Mitscherlich. | | Béchamp. |
| 46.9 | 53.9 | 53.4 | 44.7 | 48.5 | Acide phosphorique..... | | 53.9 | 59.4 | 54 |
| 36.3 | 28.8 | 31.5 | 29.4 | 30.6 | Potasse..... | | 39.8 | 28.3 | 35 |
| 0.2 | 1.9 | 0.8 | 2.4 | » | Soude..... | | » | » | 0 |
| 6.0 | 6.5 | 3.8 | 4.2 | 4.2 | Magnésie..... | | 6.0 | 8.1 | 4 |
| 1.3 | 2.5 | 2.4 | 2.4 | 2.0 | Chaux..... | | 1.0 | 4.3 | 4 |
| 1.8 | » | » | 14.4 | » | Silice..... | | traces | » | » |
| 4.4 | 7.3 | 2.7 | 2.1 | » | Oxyde de fer..... | | » | » | 0 |
| Cl
S | traces | 6.4 | 5.0 | traces | » | Acide sulfurique..... | » | » | » |
| | | | | | | Acide chlorhydrique..... | » | » | 0 |

² 1,85, 1,90 0/0 de levure (Maljean).

* 1.85, 1.90 0/0 de levure (Maljean).

Belohoubeck a donné pour la levure analysée ci-dessus les chiffres suivants pour la composition des cendres :

Cendres de levure.

| | Belohoubeck. |
|-------------------------|--------------|
| Acide phosphorique..... | 51.09 |
| Silice..... | 1.60 |
| Potasse..... | 38.68 |

| | Belokonbeck. |
|-----------------------|--------------|
| Soude..... | 1.82 |
| Magnésie..... | 4.16 |
| Chaux..... | 1.99 |
| Chlore et soufre..... | 0.03 |
| Oxyde de fer..... | 0.06 |
| Acide sulfurique..... | 0.57 |
| | <hr/> 100.00 |

Voici les résultats que j'ai obtenus dans de nombreux essais :

Dosage de l'eau. — L'eau se détermine en chauffant la levure divisée en minces copeaux à l'étuve à 120°; la levure prend la couleur jaune claire de la croûte de pain.

La levure pressée récente contient une quantité presque constante d'eau toujours très voisine de 72 0/0; mais elle perd de l'eau à l'air, et plus vite encore sur le chlorure de calcium et sur l'acide sulfurique.

La levure pure à 71 0/0 d'eau s'est comportée à l'air de la façon suivante :

| | Eau. | Perte. |
|--------------------|-------|---------|
| Le 5 novembre..... | 71.00 | } 13.88 |
| 8 — | 57.12 | |
| 10 — | 48.00 | 23.00 |
| 12 — | 21.00 | 50.00 |
| 14 — | 13.00 | 58.00 |

Sur l'acide sulfurique, on a pu lui faire perdre presque toute son eau; elle n'en contenait plus que 7 0,0. Elle aurait pu perdre presque tout; sur le chlorure de calcium, on a obtenu :

| | |
|--|----------|
| Le 1 ^{er} jour, une perte d'eau de..... | 38.3 0/0 |
| 2 ^e — — | 66.8 |
| 3 ^e — — | 71.2 |
| 4 ^e — — | 71.6 |

c'est-à-dire la presque totalité de la levure contenant 72 0/0 d'eau. A mesure qu'elle se dessèche, elle perd de sa force de fermentation, et elle ne fermente presque plus quand elle est complètement desséchée sur l'acide sulfurique. Toutefois, si on la place dans des circonstances favorables, elle reprend la faculté fermentative, sans doute par suite de la formation de globules nouveaux provenant des spores.

Densité de la levure. — La densité des globules de levure a été prise en la plongeant dans un mélange d'alcool et de chloroforme dans lequel on la délaye rapidement. On ajoute du chloroforme

ou de l'alcool jusqu'à ce qu'elle reste en suspension sans se déposer ni flotter ; on a trouvé le nombre 1,180 pour la densité de la solution.

Avec une solution concentrée d'hyposulfite de soude, nous avons obtenu 1,180 et 1,183 à 16°.

Hydrates de carbone solubles. — L'eau, agitée avec la levure pure récente, ne réduit pas la liqueur de Fehling d'une façon appréciable.

Si on la fait bouillir avec l'alcool à 95°, qu'on évapore l'alcool filtré, qu'on reprenne le résidu par du nouvel alcool et qu'on laisse évaporer, on obtient une trace d'un extrait qui dévie à peine à droite, ne réduit pas la liqueur de Fehling et précipite par la baryte.

Amidon. — La levure pure contient toujours des traces d'amidon provenant des saccharifications incomplètes. De nombreux dosages par les acides ont donné des chiffres variant de 0 à 2,04. Souvent on trouve une faible déviation à gauche due aux matières albuminoïdes. Par les alcalis on a pu faire aussi quelques dosages, mais ils sont très difficiles, la liqueur étant rarement assez limpide. Nous avons trouvé 1,17 0/0.

Cendres. — Le poids des cendres rapporté à la levure humide a été trouvé de 1,94 à 2,16 pour la levure humide soit 6,5 à 7,2 pour la levure desséchée.

Azote. — La levure contenait :

| | |
|------------------------------------|-------|
| Azote par le procédé Kjeldahl..... | 5.32 |
| Matière azotée..... | 33.25 |
| Azote par la chaux sodée..... | 6.16 |
| Matière azotée..... | 38.50 |

Ces chiffres sont un peu inférieurs à ceux des auteurs.

Matière azotée. — En traitant la levure par la soude après lavage à l'eau, filtrant et recevant le liquide dans l'acide chlorhydrique étendu, on obtient, en suivant les indications de Kossel (*Dict. de chimie* de Würtz, 1^{er} supplément), la nucléine de la levure ; elle est soluble dans l'eau bouillante, l'acide chlorhydrique et les alcalis, quand elle est récemment précipitée. Elle n'a pas de pouvoir rotatoire appréciable.

Matière grasse. — Par l'éther de pétrole, j'ai obtenu 1,4 0/0.

La levure était desséchée et moulue, puis placée dans un appareil à déplacement.

Dosage de l'amidon. — Outre l'amidon normal qui se trouve en quantité insignifiante dans la levure pure, la levure commerciale

tient souvent une quantité variable d'amidon qui y est ajoutée tout pour suppléer à une insuffisance de production que comme agent de conservation, comme disent les fabricants. Cette quantité est très variable et dépend précisément de la production et des commandes. On emploie tantôt l'amidon de maïs, tantôt la fécule, tantôt un mélange des deux.

Avant de donner les résultats que j'ai obtenus, je crois devoir indiquer quelques expériences préliminaires qui m'ont servi de base pour établir le procédé que j'ai adopté.

Action de l'eau et des acides étendus. — La levure, traitée par l'eau froide, ne donne, comme nous l'avons dit, qu'une déviation presque nulle (quelques minutes), tantôt à droite, tantôt à gauche.

Traitée par l'eau bouillante, elle donne les mêmes résultats.

Traitée à froid par les acides étendus, elle ne donne également aucune déviation appréciable.

L'eau bouillante dissout cependant une quantité notable des éléments de la levure.

Cette solution, outre un peu d'amidon, donne toutes les réactions des matières protéiques. On obtient des résultats très variables non seulement suivant la durée de l'ébullition, mais encore suivant la proportion de levure et d'eau.

Voici les résultats :

| QUANTITÉ
de levure. | QUANTITÉ
d'eau. | DURÉE
d'ébullition. | RÉSIDU INSOLUBLE
sec 0/0. | RÉSIDU SOLUBLE
sec 0/0. |
|------------------------|--------------------|------------------------|------------------------------|----------------------------|
| 30 gr. | " | " | 16.3 | 44.7 par diff. |
| 45 | 500 | 30 m. | 25.0 par diff. | 12.2 |
| 10 | 250 | 1 h. | 23.15 | 7.56 |

La matière dissoute est en grande partie formée de nucléine qui est dépourvue de pouvoir rotatoire.

Si on traite la levure à chaud par les acides étendus, on dissout également une grande quantité de matière.

| | |
|------------------------------------|------|
| Levure | 9.50 |
| Acide chlorhydrique à 10° 0/0..... | 250 |
| Ébullition..... | 1 h. |
| Résidu insoluble..... | 6.61 |
| Résidu soluble..... | 25.6 |

La matière sucrée est très faible ; si on examine au polarimètre on obtient avec l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique 1 0/0 glucose.

Avec l'eau acidulée par l'acide sulfurique, on obtient 2,36 0/ glucose, ou plutôt de matière sucrée évaluée en glucose; il probable, en effet, que cette matière sucrée provient des dé mannosiques et xylosiques que contient la levure.

L'acide nitrique étendu au dixième attaque légèrement aus levure pure et laisse un résidu insoluble coloré en jaune, cor dans toutes les saccharifications nitriques dans lesquelles se trou des matières azotées; la déviation au polarimètre est nulle o quelques minutes à gauche (10' dans un essai pour 10 gr. et 100 e le résidu insoluble pèse 2,66 0/0.

Les alcalis attaquent également la levure pure: traitée par solution de 5 0/0, puis étendue d'eau et filtrée, elle a donn résidu insoluble de 0,632 pour 5,032 de levure, ce qui fait pour

| | |
|---------------------------------|----------|
| Résidu insoluble..... | 12.5 0/0 |
| Résidu soluble (par diff.)..... | 17.2 |

On voit donc qu'il est possible de doser l'amidon par sacchu cation acide et examen polarimétrique sans commettre d'erreu préciable. On peut employer indifféremment les acides chlor drique, sulfurique ou nitrique étendus. J'ai suivi particulière le procédé que j'ai indiqué dans une communication précédé

On fait bouillir pendant une heure au réfrigérant à re 10 grammes de levure amidonnée avec 100 centimètres c d'acide azotique étendu au dixième. On fait refroidir, on filtri on examine au polarimètre. La liqueur est légèrement coloré jaune, ce qui ne nuit pas à l'observation polarimétrique. On p du reste, la décolorer rapidement au noir animal. On multipl nombre de degrés et dixièmes de degrés obtenus après décol tion par 8,52 pour avoir la proportion d'amidon pour 100 de lev On pourrait faire le calcul avec la formule habituelle.

Voici trois analyses comparées :

| | | Amidon commercial. | Eau acidulée. | Déviation | | An |
|-----------------|----|--------------------|---------------|----------------------|---------------------|----|
| | | | | avant décoloration. | après décoloration. | |
| Levure pure.... | 10 | 0 | 100 | -0° 10' | +0° 10' | 1 |
| — | 8 | 2 | 100 | +1° 46' | +2° 10' | 18 |
| | | | | Eau d'hydratation... | | 2 |
| | | | | | | 20 |
| Lev. amidonnée | | | | | | |
| du commerce. | 10 | 0 | 100 | +1° 29' | +1° 52' | 15 |
| | | | | Eau d'hydratation... | | 2 |
| | | | | | | 17 |

Pour éviter le calcul de l'eau d'hydratation, on pourrait multiplier nombre de degrés et dixièmes par 9,3 au lieu de 8,52.

La quantité d'amidon varie beaucoup dans les levures commerciales.

En résumant les chiffres que j'ai obtenus sur un grand nombre de levures françaises et étrangères, je trouve comme minimum 8,2 0/0 et pour maximum 30 à 35 (cette dernière levure est une levure d'exportation).

Les nombres les plus fréquents sont de 12 à 18 0/0.

Essai de la levure. — L'analyse chimique ne donne pas une indication suffisante de la valeur d'une levure; il faut y joindre l'indication de sa force de fermentation.

Outre le procédé des laboratoires, qui se fait en faisant fermenter la levure avec le sucre et dosant l'acide carbonique dégagé par perte de poids, il y a un grand nombre d'autres procédés. Je n'en citerai que quelques-uns :

Procédé Hayduck. — Il fait fermenter le sucre (sol. à 10 0/0) et la levure (10 gr. au bain-marie à 30° dans un flacon qui est en communication avec un tube gradué contenant de l'eau et au-dessus une petite couche de pétrole); l'acide carbonique chasse le liquide, et on mesure la quantité d'eau qui s'est écoulée au bout d'une demi-heure. 1 centimètre cube d'acide carbonique équivaut à 0,003841 de sucre.

On multiplie le nombre de centimètres cubes par ce chiffre, puis par 10, et on a la quantité de sucre décomposée par 100 grammes de levure en 1 demi-heure.

Procédé Meissl. — Il fait un mélange de sucre (400 gr.), phosphate d'ammoniaque (25 gr.), phosphate de potasse (25 gr.) Il met dans un ballon à dosage d'acide carbonique le mélange ci-dessus, 47,5 = 4 grammes de sucre 1 gramme de levure, et eau ordinaire ou solution de gypse, 50 centimètres cubes. On fait fermenter à 30° pendant six heures. On pèse avant et après l'expérience.

L'auteur appelle levure normale idéale marquant 100° celle qui dégage 1,75 d'acide carbonique en six heures. Soit 1,5 la quantité obtenue, on aura la proportion

$$\frac{1.75}{1.5} = \frac{100}{x} \quad \text{d'où} \quad x = 85.71.$$

Ce chiffre représente la force de la levure.

Procédé Mercier. — Ce procédé est le même que le précédent; seulement il emploie une solution de glucose à 60 pour 500 et 24 grammes de levure. Après six heures de fermentation, on note le poids d'acide carbonique dégagé.

Le glucose décomposé est $P \times \frac{180}{88}$ et l'alcool $P \times \frac{92}{88}$.

Levurodynamomètre de Billet. — C'est un aréomètre dans lequel on verse 50 centimètres cubes de la solution sucrée et 5 grammes de levure délayée dans 20 centimètres cubes d'eau. On ajoute assez d'eau pour faire affleurer au 0 environ 104 à 105 centimètres cubes; on laisse fermenter à 30°; on note heure par heure les niveaux de l'instrument. On arrête après quatre heures : 16 grammes de sucre font monter à 10° l'appareil. Ces degrés sont espacés de 5 millimètres, et la longueur de la graduation est de 10 centimètres. Chaque degré vaut 1^{gr},60 de sucre et 1 centimètre cube d'alcool.

Solution sucrée :

| | | |
|--|-----------------------|---|
| Sucre..... | 300, ^{gr} 00 | } 50 ^{cc} représentent
15 ^{gr} de sucre. |
| Phosphate d'ammonium..... | 1,59 | |
| Chlorure de potassium..... | 1,25 | |
| Acide sulfurique..... | 5,00 | |
| Eau, quantité suffisante pour faire 1000 ^{gr} | | |

Nouveau procédé. — Pour faire ces essais en grand nombre et tous les jours, je me sers de l'appareil suivant. Un petit ballon porte une tubulure sur le côté et un long tube vertical recouvert d'un tube concentrique divisé en 100 centimètres cubes. Ce tube est rempli d'eau que l'acide carbonique chasse par un tube latéral.

On introduit dans le petit ballon 0^{gr},50 de levure et 0^{gr},50 de sucre candi dissous dans 5 centimètres cubes d'eau et 1 gramme de sciure de bois lavée. On délaye la levure dans 5 centimètres cubes d'eau avant de l'introduire. On ferme le ballon avec un bouchon en caoutchouc et on le place dans un bain-marie à 30°. Dix ou douze de ces tubes peuvent être placés, les uns à côté des autres, dans un bain-marie rectangulaire muni d'un régulateur. On lit la quantité de gaz dégagée après deux heures et demie ou dix quarts d'heure. A ce moment, la presque totalité du gaz est dégagée, le reste peut être négligé. Si on note la quantité de gaz dégagé pendant chaque quart d'heure et qu'on porte cette quantité sur un papier sur des ordonnées également espacées, on a une courbe qui monte rapidement jusqu'à un point maximum, puis qui redescend aussi rapidement pendant les dix quarts d'heure; ensuite elle se traîne peu à peu et lentement jusqu'à 0. Les mauvaises levures donnent des courbes plus aplaties. On note la quantité de gaz dégagée pendant les dix quarts d'heure, et on la prend pour mesure de la force de fermentation de la levure. On

pourrait aussi la multiplier par 2 pour la rapporter à 1 gramme de levure.

La levure la plus forte que j'ai eue a dégagé 86^{cc},2 d'acide carbonique en deux heures et demie. Cet appareil a été construit chez M. Alvergniat.

N° 40. — Sur le nombre d'isomères possibles dans une molécule carbonée; par M. DELANNOY.

M. Friedel a posé, dans l'*Intermédiaire des mathématiciens*, la question suivante :

« Étant données n boules garnies chacune de quatre crochets placés symétriquement, trouver le nombre des arrangements possibles des n boules accrochées les unes aux autres de façon à former un ensemble, chaque boule étant attachée *au moins* à une autre et pouvant en recevoir jusqu'à quatre.

« Le problème a été résolu par Cayley.

« Mais il serait intéressant pour les chimistes de savoir, d'abord s'il existe une méthode générale simple de le résoudre autrement que par des constructions graphiques construites de proche en proche et dans ce cas d'avoir cette méthode.

« Une note abrégée sur le travail de M. Cayley se trouve dans les *Berichte der deutschen Gesellschaft* (t. 8, p. 1056; 1875). Un mathématicien rendrait service aux chimistes en publiant dans un journal de chimie une *sorte* de traduction du travail de M. Cayley ou au moins de la note des *Berichte* et la rendant aussi accessible que possible aux savants qui ne sont pas des mathématiciens proprement dits. »

Je n'ai pas pu me procurer le mémoire de Cayley; je n'ai eu sous les yeux que la note des *Berichte* qui, malgré quelques inexactitudes, m'a donné une idée du procédé qu'avait pu employer Cayley. Il doit être analogue au procédé suivant, dont je me suis servi pour résoudre le problème.

Les enchainements de boules forment des arbres géométriques, que nous distinguerons en arbres à centre unique, c'est-à-dire sortant d'un seul nœud, et en arbres à deux centres, c'est-à-dire sortant de deux nœuds convenablement choisis et réunis entre eux.

Le nombre des arbres à deux centres dépend de celui des arbres à un centre et ce dernier dépend, à son tour, de celui des *arbres-racines* ou *tiges* (1), qui servent à former les arbres à un centre.

(1) La note des *Berichte* appelle *würzelbäume* ces *arbres-racines*; nous les désignerons sous le nom de *tiges*, pour éviter toute confusion avec les arbres à un ou à deux centres.

Il s'agit donc, avant tout, de déterminer le nombre des *tiges*.

Les tiges. — Les *tiges* peuvent avoir une, deux ou trois branches.

Une *tige* de hauteur h , a une branche de hauteur h ; la hauteur de ses autres branches (s'il en existe), peut varier de 1 à h .

Les *tiges* à une branche et à n nœuds, de hauteur h , s'obtiennent en greffant sur un nœud les *tiges* à une, deux ou trois branches et à $(n-1)$ nœuds, de hauteur $h-1$.

Les *tiges* à deux branches et à n nœuds, de hauteur h , s'obtiennent en greffant sur un même nœud, deux *tiges* à une, deux ou trois branches, contenant ensemble $(n-1)$ nœuds, la hauteur de l'une de ces *tiges* étant $(h-1)$, et celle de l'autre variant de 0 à $h-1$.

Les *tiges* à trois branches et à n nœuds, de hauteur h , s'obtiennent en greffant sur un nœud unique trois *tiges* à une, deux ou trois branches, contenant à elles trois $(n-1)$ nœuds, la hauteur de l'une d'elles étant $(h-1)$ et celle des deux autres variant de 0 à $h-1$.

On voit qu'en procédant ainsi, on peut obtenir les *tiges* de hauteur h au moyen des *tiges* de hauteur moindre.

Ce mode de construction permet d'établir le tableau ci-après, qui donne le nombre des *tiges* jusqu'à $n=9$.

Afin de bien faire comprendre le mode de formation de ce tableau, nous allons indiquer le détail des opérations effectuées pour obtenir, par exemple, le nombre des *tiges* à 8 nœuds, de hauteur 4, à une, deux et trois branches.

Nous avons le nombre des *tiges* à une branche en additionnant le nombre des *tiges* à une, deux et trois branches et à 7 nœuds, de hauteur 3, savoir : $4 + 8 + 3 = 15$.

Le nombre des *tiges* à deux branches s'obtient en prenant :

Les *tiges* contenant 1 nœud (dans le tableau il y en a 1) avec les *tiges*, de hauteur 3, contenant 6 nœuds (il y en a 8); puis les *tiges* contenant 2 nœuds (il y en a 1) avec les *tiges* de hauteur 3 contenant 5 nœuds (il y en a 3); et enfin les *tiges* contenant 3 nœuds (il y en a 2) avec les *tiges* de hauteur 3 contenant 4 nœuds (il y en a 1).

Ce que nous mettrons sous la forme :

| | |
|------------|---------|
| 1, 6..... | 1.8 = 8 |
| 2, 5..... | 1.3 = 3 |
| 3, 4..... | 2.1 = 2 |
| Total..... | 13 |

1. . . Tableau des tiges.

| HAUTEUR DE N. | HAUTEUR 1. | | | HAUTEUR 2. | | | HAUTEUR 3. | | | HAUTEUR 4. | | | HAUTEUR 5. | | | HAUTEUR 6. | | | HAUTEUR 7. | | | HAUTEUR 8. | | |
|---------------|------------|----|----|------------|----|----|------------|----|----|------------|----|----|------------|----|----|------------|----|----|------------|----|----|------------|----|----|
| | Branche | | | Branche | | | Branche | | | Branche | | | Branche | | | Branche | | | Branche | | | Branche | | |
| | 1. | 2. | 3. | 1. | 2. | 3. | 1. | 2. | 3. | 1. | 2. | 3. | 1. | 2. | 3. | 1. | 2. | 3. | 1. | 2. | 3. | 1. | 2. | 3. |
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 3 | 0 | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 4 | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 0 | 0 | 0 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 6 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 3 | 1 | 0 | 3 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 7 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 4 | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 13 | 4 | 13 | 5 | 1 | 0 | 1 | 0 | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 9 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 83 | 14 | 32 | 19 | 5 | 19 | 0 | 1 | 0 | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 |

Nous aurons de même pour les *tiges* à trois branches :

| | |
|---------------|-----------|
| 1, 1, 5 | 1.1.3 = 3 |
| 1, 2, 4 | 1.1.1 = 1 |
| Total | 4 |

Les arbres à un centre. — Les arbres à un centre ont deux, ou quatre branches.

Un arbre à un centre de hauteur h a deux branches de hauteur h ; la hauteur des autres branches (s'il en existe) varie de 1 à h .

Les arbres à un centre, à deux, trois ou quatre branches, n nœuds, de hauteur h , s'obtiennent en greffant sur un centre unique, respectivement deux, trois ou quatre *tiges* contenues ensemble $(n-1)$ nœuds; deux de ces *tiges* sont de hauteur $(h-1)$ les autres (s'il en existe) ont une hauteur variant de 0 à $h-1$.

Nous trouverons dans le tableau I tous les éléments nécessaires pour construire le tableau des arbres à un centre.

Supposons, par exemple, que l'on veuille le nombre des arbres à un centre comprenant 10 nœuds. En employant la notation employée pour les *tiges*, nous aurons :

| <i>Hauteur 2 — 3 branches.</i> | <i>Hauteur 3 — 2 branches.</i> | <i>Hauteur 4 — 2 branches.</i> |
|--------------------------------|--|--------------------------------|
| 1, 4, 4 1.1.1 = 1 | 3, 6 1.4 = 4 | 4, 5 1.3 |
| 2, 3, 4 1.1.1 = 1 | 2, 5 2.4 = 8 | |
| 3, 3, 3 1.1.1 = 1 | | |
| 3 | 12 | |
| | <i>Hauteur 3 — 3 branches.</i> | <i>Hauteur 4 — 3 branches.</i> |
| | 1, 3, 5 1.1.4 = 4 | 1, 4, 4 1.1.1 |
| <i>Hauteur 2 — 4 branches.</i> | 1, 4, 4 ... (a) $1. \frac{2.3}{1.2} = 3$ | |
| 1, 1, 3, 4 .. 1.1.1.1 = 1 | 2, 3, 4 1.1.2 = 2 | |
| 1, 2, 2, 4 .. 1.1.1.1 = 1 | 3, 3, 3 2.1.1 = 2 | |
| 1, 2, 3, 3 .. 1.1.1.1 = 1 | | |
| 2, 2, 2, 3 .. 1.1.1.1 = 1 | 11 | |
| 4 | | |
| | <i>Hauteur 3 — 4 branches.</i> | |
| | 1, 1, 3, 4 .. 1.1.1.2 = 2 | |
| | 1, 2, 3, 3 .. 1.1.1.1 = 1 | |
| | 3 | |
| | | RÉCAPITULATION |
| | | 3 |
| | | 4 |
| | | 12 |
| | | 11 |
| | | 3 |
| | | 3 |
| | | 1 |
| | | Total : 37 |

(a) Il y a lieu de remarquer que, lorsqu'on doit combiner ensemble *tiges* ayant le même nombre de nœuds et la même hauteur, il ne faut prendre le produit des nombres trouvés dans le tableau I, mais bien le nombre des combinaisons complètes que l'on peut former avec ces nombres. A pour les deux *tiges* à 4 nœuds, de hauteur 2, il ne faut pas prendre 2 mais $\frac{2(2+1)}{1.2}$. Toutefois si les facteurs sont égaux à 1, on peut laisser subsister

le produit 1.1.1, car le nombre des combinaisons complètes $\frac{(2+1)(1+1)1}{1.2.3}$

II. - Tableau des arbres à un centre.

| Valeurs
de <i>n</i> . | HAUTEUR 1. | | | | HAUTEUR 2. | | | | HAUTEUR 3. | | | | HAUTEUR 4. | | | | HAUTEUR 5. | | | | HAUTEUR 6. | | | | TOTAL. |
|--------------------------|------------|----|----|---|------------|----|----|----|------------|----|----|----|------------|----|----|--|------------|----|----|--|------------|----|----|-----|--------|
| | Branche | | | | Branche | | | | Branche | | | | Branche | | | | Branche | | | | Branche | | | | |
| | 2. | 3. | 5. | | 2. | 3. | 5. | | 2. | 3. | 4. | | 2. | 3. | 4. | | 2. | 3. | 4. | | 2. | 3. | 4. | | |
| 1 | α | β | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 1 | |
| 2 | 0 | 0 | 0 | | 0 | 0 | 0 | | | | | | | | | | 0 | 0 | 0 | | | | | 0 | |
| 3 | 1 | 0 | 0 | | 0 | 0 | 0 | | | | | | | | | | 1 | 0 | 0 | | | | | 1 | |
| 4 | 0 | 1 | 0 | | 0 | 0 | 0 | | | | | | | | | | 0 | 0 | 0 | | | | | 1 | |
| 5 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 0 | | | | | | | | | | | 0 | 0 | 0 | | | | | 2 | |
| 6 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 0 | | | | | | | | | | 0 | 0 | 0 | | | | | 2 | |
| 7 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 2 | 1 | 1 | 0 | | | | | | | | 0 | 0 | 0 | | | | | 6 | |
| 8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 3 | 2 | 2 | 1 | 0 | | | | | | | 0 | 0 | 0 | | | | | 9 | |
| 9 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 3 | 4 | 7 | 3 | 1 | 0 | | | | | | 0 | 0 | 0 | | | | | 20 | |
| 10 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 3 | 4 | 12 | 11 | 3 | 0 | | | | | | 0 | 0 | 0 | | | | | 37 | |
| 11 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 5 | 23 | 24 | 12 | 4 | 1 | 0 | | | | 0 | 0 | 0 | | | | | 86 | |
| 12 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 4 | 30 | 51 | 28 | 19 | 4 | 1 | 0 | | | 0 | 0 | 0 | | | | | 181 | |
| 13 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 4 | 12 | 86 | 66 | 63 | 20 | 13 | 1 | 0 | | 0 | 0 | 0 | | | | | 422 | |
| 14 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 47 | 244 | | | | | | | | 84 | | | | | | | 5 | |

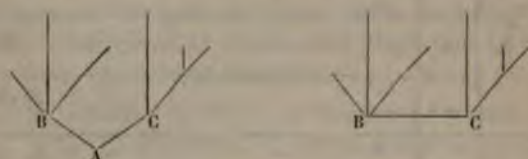
Nous avons ajouté à ce tableau les arbres à un centre et à deux branches, de 14 nœuds, qui nous serviront à trouver le nombre des arbres à deux centres, de 13 nœuds.

Les arbres à deux centres. — Dans les arbres bi-centriques, il sort de chaque centre une, deux ou trois branches.

Les arbres à deux centres, de hauteur h , ont, pour chaque centre, une branche de hauteur h ; la hauteur des autres branches (s'il en existe) varie de 1 à h .

Le nombre des arbres à deux centres et à n nœuds, de hauteur h , est égal au nombre des arbres à un centre, à deux branches et à $(n+1)$ nœuds, de hauteur $(h+1)$.

En effet, si l'on prend l'un quelconque des arbres à un centre, de hauteur $(h+1)$, à deux branches contenant $(n+1)$ nœuds, on peut le remplacer par un arbre bi-centrique à n nœuds, de hauteur h en supprimant le nœud A et réunissant les nœuds B et C.



On peut donc, au moyen du tableau II, former le tableau suivant :

III. — Tableau des arbres à deux centres.

| VALEURS
de n . | HAUTEUR 0. | HAUTEUR 1. | HAUTEUR 2. | HAUTEUR 3. | HAUTEUR 4. | HAUTEUR 5. | HAUTEUR 6. | TOTAL. |
|---------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|--------|
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 |
| 3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 4 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 |
| 5 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 |
| 6 | 0 | 0 | 2 | 1 | 0 | 0 | 0 | 3 |
| 7 | 0 | 0 | 1 | 2 | 0 | 0 | 0 | 3 |
| 8 | 0 | 0 | 1 | 7 | 1 | 0 | 0 | 9 |
| 9 | 0 | 0 | 0 | 12 | 3 | 0 | 0 | 15 |
| 10 | 0 | 0 | 0 | 23 | 14 | 1 | 0 | 38 |
| 11 | 0 | 0 | 0 | 30 | 39 | 4 | 0 | 73 |
| 12 | 0 | 0 | 0 | 42 | 108 | 23 | 1 | 174 |
| 13 | 0 | 0 | 0 | 47 | 244 | 84 | 3 | 380 |

En réunissant les totaux des tableaux II et III, nous obtenons le

total des arbres à un et à deux centres, c'est-à-dire le nombre des enchainements de boules de $n = 1$ à $n = 13$.

IV. — Tableau récapitulatif des arbres à un et à deux centres.

| VALEURS DE n . | 1. | 2. | 3. | 4. | 5. | 6. | 7. | 8. | 9. | 10. | 11. | 12. | 13. |
|-------------------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|-----|-----|-----|
| Arbres à un centre..... | 1 | 0 | 1 | 1 | 2 | 2 | 6 | 9 | 20 | 37 | 86 | 181 | 422 |
| Arbres à deux centres.. | 0 | 1 | 0 | 1 | 1 | 3 | 3 | 9 | 15 | 38 | 79 | 174 | 380 |
| Totaux | 1 | 1 | 1 | 2 | 3 | 5 | 9 | 18 | 35 | 75 | 159 | 355 | 802 |

Il existe deux légères différences entre nos résultats et ceux de Cayley, qui a trouvé 183 arbres à un centre de 12 nœuds et 419 arbres à un centre de 13 nœuds.

Comme j'ai retrouvé les totaux de mon tableau IV par un procédé tout différent, que je vais exposer ci-après, je suis en droit de considérer mes chiffres comme exacts.

La méthode que nous avons employée permet d'obtenir les arbres sans construction graphique; mais elle ne les donne que de proche en proche, c'est-à-dire que pour trouver le nombre d'arbres à n nœuds, de hauteur h , il faut avoir obtenu toutes les tiges de hauteur moindre et d'un nombre de nœuds moindre.

Pour satisfaire au *desideratum* de M. Friedel, nous avons cherché une autre méthode fournissant directement le nombre d'enchainements des n boules.

Voici celle que nous avons trouvée.

Désignons par b_α une boule qui a α crochets d'engagés.

Les boules accrochées deux à deux forment une chaîne, dont chaque extrémité est terminée par une boule b_1 .

Si l'on accroche une boule au troisième crochet de l'une des boules de la chaîne, on commence ainsi une chaîne auxiliaire qui se termine par une boule b_1 . Si au quatrième crochet on accroche une autre boule, on commence une seconde chaîne auxiliaire, qui se termine également par une boule b_1 .

En désignant par B_α la somme des boules b_α , on aura donc :

$$(1) \quad B_1 = 2 + B_3 + 2B_4.$$

Comme on a, d'autre part,

$$(2) \quad B_1 + B_2 + B_3 + B_4 = n.$$

La combinaison des équations (1) et (2) donne

$$3B_4 + 2B_3 + B_2 = n - 2.$$

En résolvant cette équation indéterminée, pour une valeur donnée de n , on aura le nombre de boules b_1, b_2, b_3, b_4 entrant dans chaque chaîne. En permutant ces boules, dans l'intérieur de la chaîne, de toutes les manières possibles, en ayant soin d'éviter les répétitions, on aura le nombre de manières dont les n boules peuvent s'accrocher les unes aux autres.

Prenons, par exemple, $n = 8$. L'équation

$$3B_4 + 2B_3 + B_2 = 6,$$

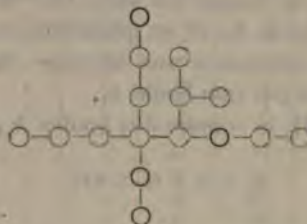
fournit les valeurs de B_2, B_3, B_4 ; en les portant dans l'équation (2) on obtient B_1 .

Nous indiquons ces valeurs dans le tableau ci-après :

| | B_4 | B_3 | B_2 | B_1 |
|----------|-------|-------|-------|-------|
| I..... | 0 | 0 | 6 | 2 |
| II..... | 0 | 1 | 4 | 3 |
| III..... | 0 | 2 | 2 | 4 |
| IV..... | 0 | 3 | 0 | 5 |
| V..... | 1 | 0 | 3 | 4 |
| VI..... | 1 | 1 | 1 | 5 |
| VII..... | 2 | 0 | 0 | 6 |

On peut donc former sept chaînes.

Reste à trouver le nombre des permutations des boules dans chaque chaîne. Pour simplifier l'écriture, représentons les boules b_2, b_3, b_4 par leurs indices et négligeons les boules b_1 , de telle sorte que la chaîne ci-contre sera représentée par la formule $224_2^3 3^2 22$.



La première chaîne donne une seule solution : 222222 .

La seconde en donne quatre : $32222, 2322, 22322$ et $23^2 22$.

La troisième chaîne donne cinq solutions : 3322, 3232, 3223, 2332 et 33²2.

La quatrième ne donne qu'une solution : 333.

La cinquième en donne trois : 1222, 2122 et 21²2.

La sixième, également trois : 432, 321, 243.

La septième, une seule : 11.

Donc, en tout, 18 solutions.

Quand une chaîne se bifurque à ses extrémités, il faut commencer par la branche la plus longue ou, en cas d'égalité de longueur, par la branche dont la première boule a le plus fort indice (c'est l'inverse pour l'extrémité finale).

Ainsi on n'écrira pas 31²23²22.

Mais bien 221²23²32.

Ceci est indispensable pour éviter les répétitions.

Nous avons appliqué cette méthode jusqu'à la valeur de $n = 13$ et nous avons trouvé identiquement les nombres inscrits sous la dénomination : *Totaux*, dans le tableau IV.

Il serait, sinon impossible, du moins bien difficile de trouver une formule générale donnant le nombre d'enchaînements des boules pour une valeur quelconque de n . Le problème en question est un cas particulier du problème non résolu des *partitions*, cas particulier peut-être plus difficile que le cas général par suite de la présence des chaînes auxiliaires.

On peut cependant donner une formule qui fournit le nombre C des enchaînements de boules, pour les premières valeurs de n .

Dans le cas de n pair et égal à $2p$, on a :

$$C = 1 + (p-1) + (p-2)(p-1) + \frac{p-3}{3}(2p^2 + 3p - 20) \\ + \frac{p-4}{6}(2p^3 + 62p^2 - 537p + 1053) - (2p-9)^2.$$

Pour $n = 2p - 1$, on a :

$$C = 1 + 2(p-1) + (p-2)(3p-5) + \frac{p-3}{3}(14p^2 - 66p + 82) \\ + \frac{p-4}{6}(48p^3 - 42p^2 - 471p + 1491) - 2(2p-9)^2 + 1.$$

Dans ces formules, il faut remplacer par zéro les facteurs qui deviennent négatifs par suite des valeurs données à n ; on ne doit donc pas faire de réductions de termes.

De plus, ces formules, malgré leur complication, ne sont exactes

que jusqu'à $n=11$. Pour des valeurs supérieures de n , il faudrait ajouter de nouveaux termes, la valeur de C étant représentée par un polynôme de degré $p-1$.

CHIMIE INDUSTRIELLE.

N° 41. — Expériences de M. Hempel sur la fabrication du zinc au four à cuve (1).

L'unique procédé actuel de fabrication du zinc consiste, comme on le sait, à soumettre, à la réduction et à la distillation, de l'oxyde de zinc mélangé de charbon, dans des cornues ou dans des mouffles. Le travail est donc forcément discontinu, encombrant et coûteux. Les appareils sont relativement fragiles, le rendement est médiocre; il se dégage d'épais nuages irrespirables de gaz chargés d'oxyde de zinc qu'on ne peut condenser.

La consommation de combustible est, dans les cas favorables, égale à huit ou dix fois le poids de métal recueilli. La comparaison de ce fait seul avec les autres métaux, montre l'infériorité de ce mode de production.

D'autre part, l'existence de minerais complexes, franklinite, blende et pyrite de fer, ou blende et galène, qui ne peuvent être traités par les méthodes belge ou silésienne, donnerait une importance très grande à un procédé continu, avec un appareil robuste comme le four à cuve, où le combustible serait mieux utilisé, si l'on pouvait y obtenir le zinc à l'état métallique.

Depuis longtemps la question est à l'étude, sans succès; car on n'a jamais produit que de la poussière de zinc, plus ou moins oxydée. M. Hempel, professeur à l'Ecole technique supérieure de Dresde, l'a attaquée à son tour, et nous voudrions résumer ici ses expériences, qui mettent en évidence la cause des échecs antérieurs et montrent les difficultés à vaincre.

Le problème a été envisagé par lui de la façon suivante :

La réduction de l'oxyde de zinc dans un four à cuve est parfaitement possible en l'absence de corps oxydants (vapeur d'eau ou excès d'acide carbonique) et avec l'aide d'une chaleur suffisante.

(1) *Berg. u. Hütten Zeitung.*

L'exemple des fours à plomb du Bas-Harz en est une preuve. En outre, il est acquis que le métal est très volatil et que les gaz du four entraînent une grande quantité. Il s'agit donc de l'extraire de ces fumées pour éviter des pertes énormes. Les palliatifs ordinaires, frottement contre les parois, passages répétés à travers des chambres, etc., sont insuffisants. M. Hempel a eu l'idée de se servir de la force centrifuge, qu'il appliqua avec réussite complète au courant gazeux provenant de la distillation de la houille, puis à de l'air chargé des produits de la combustion du phosphore.

Supposant que le zinc se trouve à l'état liquide dans les gaz à 500°, il pensa qu'en soumettant les fumées d'un four à cette température, à l'action de la force centrifuge, le métal se condenserait sous forme de gouttes.

Afin de se mettre dans les conditions voulues (ni eau ni acide carbonique), on fabriqua pour toutes les expériences un mélange : oxyde de zinc = 1 ; chaux = 0,05 ; houille = 3, qu'on chauffa dans une cornue, en laissant refroidir à l'abri de l'air, et qui donna une sorte de coke, maniable, renfermant 22,7 0/0 de zinc et 49,7 0/0 de carbone.

Ce produit fut fondu dans un petit four à cuve (soufflé au vent froid), de hauteur 1^m,94 et de 0^m,90 de diamètre, muni d'une trémie Parry pour les charges. Les fumées passaient à travers un ventilateur à force centrifuge, et de là dans un conduit de condensation vertical. Le pyromètre indiqua pour les gaz une température de 470° et une teneur de 4 0/0 en CO². Le ventilateur faisait 1,500 tours par minute. Au bout de quelques heures, on ne trouva près du ventilateur, où l'on espérait rencontrer du zinc liquide, qu'une quantité assez minime de poussière de zinc chargée d'oxyde ; il s'en était déposé bien davantage à l'état pulvérulent au haut du condenseur ; enfin les gaz en avaient entraîné beaucoup.

L'absence de zinc au ventilateur prouva que ce n'est qu'au-dessous de 470° que s'opère la condensation du métal en masses solides ou liquides, et conduisit à chercher les raisons déterminant son état physique dans les gaz. Sur du zinc au rouge blanc, on fit circuler différents gaz (H pur-CO) avec des vitesses variables, et l'on vit que la formation de la poussière de zinc dépend de la dilution des vapeurs métalliques, et que la composition chimique des gaz n'en est pas le seul facteur. De plus, en chauffant peu au-dessus du point de fusion, il y eut des entraînements sensibles par H et CO, démontrant que le zinc est très volatil, même à 500° au-dessous de son point d'ébullition.

Ceci explique pourquoi, au four à cuve, où le métal réduit est

forcément en contact avec des volumes considérables de gaz et se volatilise, on ne peut produire que de la poussière de zinc. D'une manière générale, la condensation d'un corps volatilisé quelconque ne donne des masses solides ou liquides cohérentes, que lorsque les vapeurs ne sont pas trop diluées par les gaz étrangers. Si la dilution dépasse un certain degré, il se dépose une poussière solide ou liquide, suivant les cas.

Dans la première expérience, le zinc était près du ventilateur à la température de 500°, encore à l'état gazeux; au delà le refroidissement était suffisant, mais à cause des gaz de la soufflerie, on ne pouvait recueillir que des poussières ténues. La formation de nuages épais de poussière de zinc dans les premiers moments de la distillation usuelle, en cornues, provient également de la grande quantité de gaz indifférents qui se dégagent au début de l'opération.

La réduction de l'oxyde, contrairement à l'opinion admise, commence bien au-dessous du point d'ébullition; ce fait peut se déduire de la fabrication du mélange coke-oxyde de zinc, car, bien que la température n'y ait jamais atteint le rouge vif, on trouve à la surface de l'aggloméré de grosses gouttes de métal.

C'est aussi la raison pour laquelle, dans les fours du Harz, on a du zinc, qui, suintant de la charge, est arrivé à un endroit de la cuve où il n'y a plus assez de gaz pour le volatiliser et a pu se rassembler en masse.

En un mot, dans le four à vent, le zinc passe à l'état gazeux; on ne peut le condenser à haute température à cause de la tension du métal liquide, et à basse température on n'a, à cause des gaz indifférents, que du poussier. Réussirait-on mieux avec du vent chaud, qui permet de consommer moins de combustible et de diminuer le volume des gaz? On s'arrangea de façon à chauffer le vent et à avoir auprès du trou de coulée du conducteur une température de 600°, mais on ne recueillit pas de métal, tout était volatilisé.

M. Hempel se borna dès lors à tâcher de fabriquer du gris de zinc à forte teneur. On entoura le ventilateur d'une gaine polygonale contre laquelle devaient se séparer les poussières. L'expérience dura trois heures; 17^{kg},50 de coke-zinc furent fondus. Entre le four et le ventilateur se déposèrent 1,010 grammes de poussière à 72 0/0 de zinc; au ventilateur, 2,370 grammes à 90 0/0; dans un sac, derrière le ventilateur, 458 grammes à 82 0/0. Les gaz sortants étaient complètement débarrassés de poussières et tenaient de 1,8 à 4 0/0 d'acide carbonique. Le reste du zinc fut absorbé par le garnissage du four.

Il est donc possible de fabriquer directement au four à cuve un gris de zinc très riche et de le recueillir à l'aide de la force centrifuge.

Un essai des plus intéressants fut fait, en ajoutant à la charge du minerai de plomb argentifère et de l'oxyde de fer; le fer se réduisit ou se scorifia; tout le plomb et l'argent distillèrent avec le zinc; la poussière tint 80 0/0; la scorie ne garda que 10/0 le zinc.

Des matières riches en plomb et argent fourniraient ces derniers en partie à l'état métallique, en partie à l'état de poussières. Si donc ces poussières peuvent être soumises à un traitement satisfaisant, on voit de suite quel intérêt s'attache à ces expériences, par rapport aux minerais complexes argentifères.

Deux moyens de tirer parti de ces poussières se présentent à l'esprit: 1° distillation; 2° raffinage électrique.

Le premier a été étudié par M. Hempel. La distillation directe serait difficile et onéreuse, en raison de l'état physique de la matière. On eut l'idée de comprimer les poussières. Une pression de 100 atmosphères donna des blocs solides, dont le volume n'est plus que le dixième de celui de la matière pulvérulente. En distillant ces blocs, sans addition de charbon, on retire deux tiers de leur poids de zinc très pur; le résidu contient, avec de l'oxyde de zinc scorifié, les sulfures et oxydes qui ont distillé en même temps au four à cuve. Ainsi, pour la fusion avec le minerai de plomb et l'oxyde de fer, l'analyse donna:

| | |
|--------------------------------------|------|
| SiO ₂ | 41,6 |
| Fe ₂ O ₃ | 2,9 |
| CaO..... | 0,6 |
| Zn..... | 33,6 |
| S..... | 8,1 |
| PbS + Ag ₂ S..... | 1,05 |

Ce résidu, si la teneur en argent est suffisante, peut être facilement traité par les procédés usuels, en l'ajoutant, par exemple, à des minerais plombeux ou cuivreux.

La distillation des poussières comprimées, seules, est plus avantageuse que la distillation de l'oxyde de zinc avec le charbon, car elle se fait sans dégagement de gaz (CO) et sans déchet en métal de ce chef. L'espace nécessaire est vingt fois plus petit; donc moins de moules ou cornues en service; enfin elle a lieu à une température plus basse, grâce à une meilleure conductibilité de la

chaleur, et par suite fournit des produits plus purs, qu'on pourra laminier sans autre préparation.

En coordonnant ces résultats, on voit que le traitement des minerais de zinc, au four à cuve, présente trois phases :

1° Fabrication de la poussière de zinc et son dépôt à l'aide de la force centrifuge ;

2° Compression de la poussière ;

3° Distillation ou raffinage de la poussière.

Pour les minerais argentifères, la plus grande partie de l'argent restant dans les résidus de la distillation pourra être aisément récupérée.

Toutefois, il faudra que les minerais, sulfures ou carbonates, soient bien grillés ; s'ils sont très ferrugineux, il faudra, avec une flamme réductrice, réduire le plus d'oxyde de fer possible, pour l'empêcher d'oxyder à nouveau le zinc dans les parties hautes. Les fondants devront être calcinés. Le mieux, dit M. Hempel, serait de mélanger du charbon bitumineux aux minerais et fondants et de cokéfier dans un four du système Appolt, par exemple, d'où l'on extraira ce mélange aggloméré, encore rouge, pour le charger au four à cuve.

Les gaz, refroidis jusqu'à 50°, traverseront un ou plusieurs appareils centrifuges, à enveloppe polygonale. Ils ne devront pas contenir plus de 4 0/0 d'acide carbonique et ils pourront être utilisés comme combustibles.

La distillation s'opérera dans des cornues de diamètre très peu supérieur à celui des cylindres de poussier comprimé. La matière ne fondant pas, ces cornues pourront être inclinées en avant.

Un point délicat est évidemment la préparation préalable des minerais. L'absence de corps oxydants autres que l'oxygène indispensable ne sera peut-être pas facile à obtenir couramment. On aura toujours de l'acide carbonique, donc de l'oxyde de zinc. Malgré cela, il est permis de croire que ces recherches ne resteront pas sans applications pratiques, en raison des avantages de la continuité des opérations, de l'économie de combustible et surtout de la possibilité d'extraire les divers métaux de leurs combinaisons complexes.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Sur quelques propriétés des oxydes de plomb; A. BONNET (*C. R.* 1893, t. 117, p. 518). — Lorsqu'on mordance du coton dans un plombate alcalin et qu'on lave à grande eau, il y a dissociation en faveur de la fibre qui se charge d'oxyde puce de plomb.

Le pouvoir oxydant de ce corps amène la destruction plus ou moins grande de la fibre.

Le même phénomène de dissociation se produit avec les plombites sans présenter l'inconvénient de l'oxydation, et l'oxyde blanc ainsi déposé jouit, en dehors des propriétés connues des composés du plomb, d'une série d'autres réactions. Le coton mordancé et immergé dans des bains de campêche, de sumac, de bois jaune et autres, forme immédiatement, surtout à chaud, une laque colorée : noire avec le campêche, jaune vert avec le sumac, jaune franc avec le bois jaune. Les tanins et les cachous sont vivement attirés.

On peut aussi avec ce mordantage déposer sur tissu la plupart des oxydes métalliques en employant des bains appropriés. L'or, l'argent, le mercure, le vanadium, le manganèse, le chrome, le fer, le cobalt, le nickel, le zinc donnent des réactions très nettes, à condition d'opérer à chaud dans des dissolutions de sels neutres.

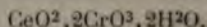
Ces réactions sont tellement sensibles qu'il suffit, par exemple, de prendre un bain de permanganate de potassium à raison de 0gr,25 par litre pour obtenir à 80-90° un dépôt très bistré de bioxyde de manganèse. Des traces de vanadium dans du chlorure ammoniacal sont rendues manifestes et donnent un dépôt jaunâtre jouissant, dans les sels d'amines aromatiques, de propriétés très marquées.

Ce déplacement des oxydes de différents sels s'explique par la formation de sels de plomb solubles à chaud. C'est ainsi que les chlorures de fer, de cobalt, de nickel, de chrome sont décomposés à chaud et fournissent sur la fibre un dépôt d'oxyde correspondant, en même temps qu'il se forme dans le bain un chlorure de plomb soluble à chaud, mais précipité par le refroidissement. P. A.

Sur le dichromate cérique et la séparation du cérium d'avec le lanthane et le didyme; G. BRICOUT (*C. R.* 1894, t. 118, p. 145). — Dans le but d'utiliser la propriété signalée par Erk, que possède

le courant électrique de déterminer, en passant dans les sels céreux un dépôt au pôle positif, l'auteur a fait passer un courant de 2,5 à 3 volts dans une solution légèrement acide, obtenue en dissolvant du carbonate céreux dans l'acide chromique. Le pôle positif avait une grande surface.

Le courant fermé, il s'est produit immédiatement à ce pôle un dépôt cristallin qui, séparé de l'eau-mère, lavé et séché, correspond à la formule



Ce corps se présente sous forme de petits cristaux d'un rouge orangé éclatant; il est soluble dans les acides et donne les réactions des sels cériques. L'eau, dans laquelle il est complètement insoluble, le décompose peu à froid, mais assez rapidement à l'ébullition et le transforme en un chromate jaune qui, par plus longue digestion, abandonne complètement son acide chromique et laisse un résidu d'oxyde cérique hydraté.

Séparation du cérium d'avec le lanthane et le didyme. — Le lanthane et le didyme, qui ne forment pas avec l'oxygène d'oxydes supérieurs, traités dans les mêmes conditions, ne donnent aucun dépôt au pôle positif. On peut donc, sur ce procédé, fonder une méthode de séparation.

P. A.

Présence d'un ferment analogue à l'émulsine dans les champignons, et en particulier dans les champignons parasites des arbres ou vivant sur le bois; Em. BOURQUELOT (C. R., 1893, t. 117, p. 383). — Ces recherches prouvent que de nombreux champignons, et en particulier ceux qui se développent sur les arbres vivants ou morts, renferment un ferment soluble possédant la propriété de dédoubler divers glucosides (amygdaline, salicine, coniférine). Il n'est pas possible d'affirmer que ce ferment soit identique à l'émulsine des amandes; tout ce qu'on peut dire, c'est qu'il agit de la même façon et sur les mêmes corps que cette dernière.

Pour rechercher ce ferment, on a eu recours à deux procédés. Dans l'un, le champignon frais, récemment récolté, était exprimé ou placé dans une atmosphère saturée de vapeur d'éther ou de chloroforme; ce qui amène, comme on sait, une exsudation abondante de liquide tenant en dissolution une grande partie des principes contenus dans le suc cellulaire. Ce liquide était mis directement en contact, pendant vingt-quatre ou quarante-huit heures, avec une solution de glucoside; ou bien il servait à préparer, par

précipitation à l'aide de l'alcool, un produit dont la solution aqueuse pouvait être utilisée comme le liquide lui-même.

Dans le second procédé, le champignon était trituré avec du sable et transformé en une pâte que l'on délayait dans de l'eau distillée. On jetait sur un filtre, et le liquide filtré était employé comme dans le premier procédé.

Pour chaque essai, on faisait agir sur 0^{gr},20 de glucoside une quantité de liquide correspondant à quelques grammes de champignon frais. Dans quelques cas, l'action du ferment a été favorisée en maintenant le mélange, pendant trois ou quatre heures, à une température comprise entre 35 et 45°.

Ce ferment, préparé au moyen d'un grand nombre de champignons dont l'auteur cite les noms ainsi que l'habitat, se trouve presque exclusivement dans les champignons parasites des arbres ou vivant sur le vieux bois. Or, on sait que parmi les principes immédiats que renferment l'écorce, le cambium et même le ligneux des arbres, se trouvent des glucosides. C'est ainsi que, dans les peupliers et les saules, si souvent envahis par les polypores, on rencontre de la populine et de la salicine; dans les pommiers de la phlorizine, dans les pins de la coniférine. On peut donc supposer que le ferment en question permet aux espèces qui le produisent d'utiliser pour leur nourriture ces divers glucosides, ceux-ci fournissant, entre autres produits de décomposition, du glucose, sucre directement assimilable.

P. A.

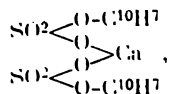
Contribution à l'étude des ptomaines; ŒCHSNER DE CONINCK

(*C. R.* 1893, t. 117, p. 1097). — La ptomaine C¹⁰H¹⁵Az, décrite au *Bulletin* (3), t. 1, p. 158 et t. 6, p. 207, oxydée par le permanganate de potassium, est transformée en un acide fondant à 228-229°, identique à l'acide pyridine-carbonique C⁶H⁵AzO₂, dérivé de la nicotine et d'autres alcaloïdes volatils.

P. A.

Recherche de l'abrastol dans les vins; SANGLÉ-FERRIÈRE.

— L'abrastol ou sel calcique de l'éther sulfurique acide du β-naphthol



peut se reconnaître dans le vin par le procédé suivant qui le double en acide sulfurique, sulfate de calcium et β-naphtol facile à caractériser :

On ajoute 8 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 200 centimètres cubes de vin, on chauffe une heure au réfrigérant ascendant, ou trois heures au bain-marie.

La saponification terminée, il ne reste plus qu'à épuiser la liqueur, après son complet refroidissement, par environ 50 centimètres cubes de benzène que l'on lave et que l'on abandonne à l'évaporation lente, en évitant soigneusement toute élévation de température.

Le résidu de l'évaporation est repris par 10 centimètres cubes de chloroforme que l'on introduit dans un tube à essai; on y laisse tomber un fragment de potasse caustique et l'on chauffe une ou deux minutes à la température de l'ébullition du chloroforme; après ce temps, on voit apparaître une belle coloration bleu de Prusse, passant assez rapidement au vert, puis au jaune. Lorsqu'il n'y a que des traces de β -naphтол, le chloroforme est légèrement verdâtre et le fragment de potasse seul est coloré en bleu.

Cette réaction est sensible au 1/80,000; elle permet donc de caractériser 0^{gr},0625 de β -naphтол provenant de la décomposition de 0^{gr},10 d'abristol par litre.

La présence de cet antiseptique ne nuit en rien au dosage du sulfate de potassium fait dans les conditions ordinaires, la saponification de l'abristol ne commençant qu'après une ébullition prolongée.

P. A.

Analyse des beurres du commerce; C. VIOLETTE (*C. R.*, 1893, t. 117, p. 856). — Comme essai préliminaire, l'auteur recommande la détermination de la densité du beurre à 100°. Le poids dans le vide de 1 centimètre cube de beurre à 100° varie de 0^{gr},86320 à 0^{gr},86425; pour les margarines, ce même poids varie de 0^{gr},85766 à 0^{gr},85865. La densité d'un mélange de beurre et de margarine étant exactement la moyenne des densités des constituants, il s'ensuit qu'avec un dispositif spécial construit par M. Chabaud, on peut très rapidement procéder à une classification des beurres en beurres purs, beurres margarines et beurres douteux. Ceux-ci seront réservés pour un examen chimique.

P. A.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU VENDREDI 23 FÉVRIER 1894.

Présidence de M. SCHEURER-KESTNER.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Est proposé pour être membre non résident :

M. K. J. BAYER, chimiste à Elabouga (*Russie*), présenté par MM. A. et C. COMBES.

M. GAUTIER offre à la bibliothèque une note extraite des *Annales des Mines*, intitulée : « Sur un gisement de phosphates de chaux et d'alumine contenant des espèces rares ou nouvelles et sur la genèse des phosphates et nitrates naturels ». M. Gautier a exposé dans le *Bulletin* la partie chimique contenue dans cette note, qui renferme en outre la partie géologique relative à ce sujet.

M. FREUNDLER communique les résultats qu'il a obtenus en appliquant la formule du produit d'asymétrie de M. Guye

$$P = \frac{(a-b)(a-c)(a-d)(b-c)(b-d)(c-d)}{(a+b+c+d)}$$

à la série des éthers tartriques du type du diacétyltartrate de méthyle. Les changements de signe présentent le nombre prévu par la théorie, mais leur place est légèrement changée.

Une interprétation géométrique permet de se rendre compte dans une certaine mesure de l'influence qu'exerce sur $[\alpha]_D$ la substitution de radicaux secondaires aux radicaux normaux.

M. MAQUENNE présente un modèle de baromètre, construit par M. A. Hénot, qui donne immédiatement la pression exacte sans qu'il soit nécessaire de ramener le niveau du mercure dans la cuve à un point fixe. Une sorte de thermomètre, dont la graduation est

telle qu'une division correspond à $\frac{1}{7,8}$ degré, donne la correction qu'il faut retrancher de la hauteur lue pour avoir la pression réduite à 0°. La précision de l'appareil atteint 0^{mm},1 et, par conséquent, suffit à la plupart des recherches de laboratoire.

M. LE BEL annonce que le produit actif fourni par les cultures de moisissures sur l'acide citraconique, a été isolé et reconnu pour être l'acide méthylmalique, produit par fixation d'eau, et possédant un carbone asymétrique. La formule rectangulaire représente donc l'éthylène et ses premiers dérivés de façon satisfaisante.

M. GUERBET a étudié le campholène de Delalande; il a trouvé pour ce carbure le point d'ébullition 134°. Ce corps fixe le brome, donne avec HI gazeux un iodhydrate C⁹H¹⁶HI. Chauffé à 280° avec l'HI saturé à 0°, il donne un carbure de formule C⁹H¹⁸, bouillant à 132-134°, de densité 0,783. Ce carbure, traité par le brome en présence du bromure d'aluminium, donne un dérivé de formule C⁹H⁹Br³ qui fond à 233° (corr.) comme le tribromo-pseudocumène.

M. DESGREZ a hydraté directement la propine en chauffant, en tubes scellés, à 325°, pendant une demi-heure, l'acide tétrolique avec un excès d'eau. Cet acide, perdant une molécule d'acide carbonique, donne naissance au carbure qui fixe les éléments de l'eau et se transforme en acétone ordinaire.

M. MAUMENÉ fait quelques observations au sujet d'un procédé de fabrication artificielle de saccharose publié récemment.

M. A. COMBES présente, au sujet d'un mémoire récent de M. Bouveault, quelques observations critiques; il pense que les hypothèses introduites par M. Bouveault sont en contradiction avec les principes de la stéréochimie.

M. HANRIOT présente quelques réclamations au sujet du travail récemment publié par MM. Petit et Polonowski sur le chloralose. Il maintient les résultats qu'il avait précédemment énoncés et fait observer que la formule que MM. Petit et Polonowski proposent pour le chloralose est celle qu'il a indiquée lui-même, sauf la position de l'oxygène anhydridique. Or, aucune des expériences de MM. Petit et Polonowski ne permet de fixer la position de cet atome d'oxygène.

M. WYROUBOFF montre deux corps nouveaux ayant le double pouvoir rotatoire, c'est-à-dire actif en solution et en cristaux. Ces deux

sels, le dextro et le lévotartrate de rubidium ont en solution et en cristaux des pouvoirs contraires. Le dextrotartrate a en solution $[\alpha] + 20^{\circ},1$ et en cristaux $- 10^{\circ},5$; donc, le lévotartrate a $- 20^{\circ},1$ et $+ 10^{\circ},5$. Il suit de là que si la dissymétrie de la molécule chimique est la cause du pouvoir rotatoire, elle doit être à la fois dissymétrique à gauche et dissymétrique à droite.

M. L. Bz. pense que la partie essentielle de la découverte de M. Pasteur est le fait de l'existence d'une facette constituant l'hémiédrie non superposable, se reproduisant du même côté après la dissolution et entraînant le pouvoir rotatoire du liquide.

La réciproque n'est pas nécessairement exacte et les facettes hémiédriques peuvent rester absentes dans certains cristaux de substance active.

Quant aux cristaux actifs, les cristallographes sont d'accord pour admettre que leur pouvoir est dû à des superpositions de lamelles, c'est donc un fait cristallographique dont la stéréochimie n'a pas la prétention de rendre compte à l'époque actuelle. Le pouvoir rotatoire dans le cristal peut accompagner l'activité de la solution comme dans le cas cité par M. Wyruboff, ou apparaître dans une substance inactive comme le chlorate de soude.

La bibliothèque a reçu :

Une note de M. Popoff, professeur agrégé de l'Université de Moscou, sur le laboratoire de physiologie de l'Université impériale de Moscou.

Une note de M. le professeur L. Moroklovetz sur les appareils et instruments à l'usage de physiologistes.

Une note donnant le programme du congrès international de médecine de Rome.

M. HARRIOT présente un mémoire de M. Varenne sur un appareil distillatoire.

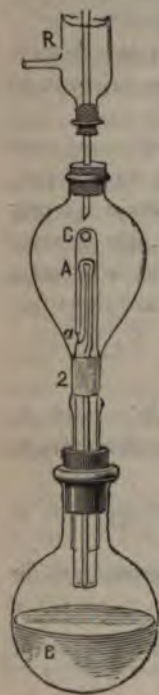
MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 42. — Sur un nouvel appareil à épuisement; par M. L. ÉTAIX.

Cet appareil se compose d'une allonge (A) à l'intérieur de laquelle on a rodé (2) un large tube dépassant le bas de l'allonge de quel-

ques centimètres, et dont l'extrémité supérieure débouche par une ouverture latérale (C) dans le haut de l'allonge. Ce tube contient dans son intérieur un second tube recourbé en forme de siphon; la petite branche du siphon est soudée (a) au niveau supérieur de la partie rodée et communique avec l'intérieur de l'allonge; la grande branche, au contraire, descend librement jusqu'au bas du tube.

Pour se servir de cet appareil, on commence par retirer le tube rodé de l'allonge, on dispose tout autour du tube et au niveau de l'orifice du siphon un anneau de coton de verre, on remet le tube en place, on introduit encore un peu de coton de verre dans le fond de l'allonge, et, avec une baguette, on le répartit régulièrement. Par dessus, on place la substance à épuiser, grossièrement concassée, jusqu'au niveau de la courbure du siphon.



Si l'on veut faire un épuisement à froid, on dispose l'appareil ainsi préparé au-dessus d'un récipient quelconque, et, avec une fontaine placée au-dessus de l'allonge, on fait tomber goutte à goutte dans celle-ci le dissolvant approprié. Ce dissolvant pénètre d'abord la substance et, en s'accumulant, finit par la baigner complètement; au moment où le niveau du liquide dépasse la courbure du siphon, l'amorçage a lieu et l'allonge se vide complètement.

Pour un épuisement à chaud, l'allonge est montée sur un ballon (B) et communique avec un réfrigérant ascendant (R). Dans le ballon, on a préalablement introduit un volume de dissolvant au moins égal à la capacité totale de l'allonge vide. Par une vive ébullition, le dissolvant distille, se condense dans le réfrigérant et retombe sur la substance. Le fonctionnement est le même que dans le cas précédent, à cette différence près que la vapeur, traversant l'allonge, réchauffe assez la matière et le liquide qui la baigne pour que celui-ci arrive aussi à bouillir si on pousse assez vivement la distillation dans le ballon.

Si on relie l'allonge au ballon et au réfrigérant au moyen de rodages, cela permet de l'utiliser même en chimie minérale ou avec n'importe quel dissolvant volatil.

Cet appareil est construit par la maison Alvergniat, Victor Chabaud, successeur, 10, rue de la Sorbonne.

**N° 43. — Rectification à propos d'une note de M. G. Bouchardat ;
par M. PH. BARBIER.**

Dans une note insérée au *Bulletin* du 20 février dernier, M. Bouchardat affirme de nouveau, sans d'ailleurs apporter aucune preuve et sans avoir fait l'étude comparative des deux corps, que le licaréol est identique au linalol découvert dans l'essence de lavande par MM. Semmler et Tiemann (23 mars 1892, *D. Ch. G.*, t. 25, p. 1180-1189).

J'ai déjà signalé les propriétés physiques et chimiques qui différencient ces deux alcools, je n'y reviendrai pas aujourd'hui.

Dans cette même note, M. Bouchardat cherche à faire croire que la réaction isomérisante de l'anhydride acétique sur les alcools $C^{10}H^{18}O$ lui appartient.

A cette insinuation je répondrai par des dates : la première note de M. Bouchardat sur ce sujet est du 3 juillet 1893 (*C. R.*, t. 116, p. 1253), tandis que la mienne remonte au 21 mars 1892. (*C. R.*, t. 114, p. 674) et j'avais déjà publié quatre notes sur ce groupe d'alcools lorsque la première et unique communication de M. Bouchardat a paru. Il ne peut donc subsister aucun doute sur la valeur des réclamations de M. Bouchardat.

**N° 44. — Sur quelques points de stéréochimie, observations au
sujet d'un mémoire de M. Bouveault ; par M. A. COMBES.**

M. Bouveault a publié récemment (1), dans le *Bulletin de la Société chimique*, une note sur l'isomérisation optique dans les corps cycliques ; il énonce le théorème suivant, qu'il donne comme *nouveau* :

« Un corps à chaîne fermée jouit de l'isomérisation optique quand il ne possède pas de plan de symétrie, par suite quand il n'est pas superposable à son image. »

Ce théorème, qui n'est autre chose que la conséquence immédiate du principe de Pasteur, est loin d'être nouveau, car il est couramment enseigné dans les cours publics où l'on applique les principes de stéréochimie : depuis plusieurs années, par M. Friedel, à la Sorbonne ; en 1890, par moi, dans le cours libre que je professais à la Faculté des sciences.

Ce théorème, connu sous le nom de théorème de l'asymétrie, est

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 11, p. 144.

tellement dans le domaine public que M. Griner, en 1891, l'a énoncé dans toute sa généralité, sans chercher en aucune manière à s'en attribuer la paternité.

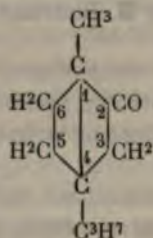
Voici l'énoncé extrait du résumé des théories stéréochimiques écrit par M. Griner pour servir d'introduction à son beau travail sur l'isomérisie dans la série en C^6 , publié en 1891 et inséré aux *Annales de chimie et de physique* (1).

Théorème de l'asymétrie : « Pour qu'un composé possède l'activité optique, il faut et il suffit que sa molécule ne possède pas de plan de symétrie ; dans ce cas, il y a toujours un symétrique non superposable ».

Cet énoncé tout à fait général s'applique aussi bien aux composés à chaîne ouverte qu'aux corps cycliques.

La seconde critique que j'adresserai à M. Bouveault est beaucoup plus grave ; il résulte évidemment du théorème précédent, que nous admettons avec et avant M. Bouveault, que la présence du carbone asymétrique est *suffisante* pour faire apparaître l'activité optique, mais que, dans les chaînes fermées, elle n'est pas nécessaire (2), la disparition de la liaison mobile obligeant à considérer la symétrie de l'ensemble de la molécule.

Or c'est ce que M. Bouveault ne paraît pas avoir compris, car il dit que la présence du carbone asymétrique ne *suffit pas* pour faire apparaître l'activité optique dans les corps cycliques ; et afin de le prouver, il construit pour le camphre, corps actif, la formule suivante :



qui renferme deux carbones asymétriques ne se compensant pas, les atomes (1) et (4) ; cependant, dit-il, cette formule admet un plan

(1) *Ann. de chim. et de phys.* 6^e série, t. 26, p. 308.

(2) En adoptant le sens restreint que M. Bouveault donne au mot carbone asymétrique. Une molécule cyclique ne possédant pas de plan de symétrie contient toujours un atome de carbone asymétrique, car elle renferme toujours au moins un atome de carbone dont deux valences sont saturées par deux atomes ou groupes monovalents différents, les deux autres par un reste bivalent ne possédant pas de plan de symétrie et incapable par son addition de

de symétrie et représente, par conséquent, un inactif par nature.

Ce plan de symétrie est celui du tableau qui contient, toujours d'après M. Bouveault, les centres de gravité des 6 atomes du noyau hexaméthylénique, et, en plus, ceux des groupes CH_3 et C_2H_5 .

Ce qui revient à dire que les quatre valences des atomes de carbone (1) et (4) agissent dans un plan; or cela est tout simplement la négation des principes fondamentaux de la stéréochimie, et même de l'isomérisie dans les formules ordinaires. Le procédé qui consiste à vouloir appliquer les principes de la stéréochimie à une formule, au préalable construite en admettant une hypothèse qui est en contradiction formelle avec ces principes, ne peut naturellement conduire qu'à des conclusions inacceptables, les formules établies par M. Bouveault au moyen de ce procédé ne sauraient être retenues.

Si l'on veut, comme M. Bouveault, et nous savons tout l'intérêt qu'il y a à le faire, employer les principes de la stéréochimie à l'établissement des formules de constitution, il faut de toute nécessité les appliquer tels qu'ils ont été établis par MM. Le Bel et Van't Hoff, indépendamment de toute hypothèse, sur les seuls principes expérimentaux :

1° De la quadrivalence du carbone ;

2° De l'impossibilité d'admettre que les quatre valences du carbone agissent dans un plan ;

3° De la relation entre la dissymétrie de la molécule et l'activité optique.

Il faut surtout éviter soigneusement l'introduction de toute hypothèse nouvelle, tant qu'il n'existera, dans l'histoire des composés optiquement actifs et des isomérisies dans les composés éthyléniques, aucun fait que ne prévoient ou n'expliquent les principes de la stéréochimie.

N° 45. — Sur les phénolates mercuriques et certains de leurs dérivés, par M. ED. DESESQUELLE.

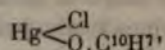
Dans une séance antérieure (1) j'ai eu l'honneur de communiquer à la Société les premiers résultats de recherches que j'avais entre-

rétablir un plan de symétrie dans la molécule. Ce dernier cas ne se présente que si les groupes substitués dans ce reste bivalent sont identiques à ceux rattachés à l'atome de carbone qu'il sature, c'est le cas des inosites; tout à fait analogue à celui des acides tartriques. Un tel atome de carbone doit être considéré comme asymétrique et rentre dans la définition primitive de M. Le Bel.

(1) 22 juillet 1892.

prises sur les phénolates mercuriques et certains de leurs dérivés.

Appliquant au naphtol β le mode de préparation du phénolate de mercure, employé par M. Romei, qui consiste à faire agir le bi-chlorure de mercure sur le phénol potassé en solution aqueuse, j'avais obtenu un dérivé mercurique chloré auquel j'ai attribué la formule



basée sur les chiffres donnés par l'analyse quantitative de ce composé :

| | Trouté. | Calculé
pour $\text{Hg} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \diagup \\ \text{O} \end{smallmatrix} \cdot \text{C}^{10}\text{H}_7$ |
|-----------------------------|---------|--|
| C..... | 31.86 | 31.70 |
| H..... | 1.93 | 1.84 |
| Cl..... | 9.22 | 9.38 |
| Hg..... | 51.00 | 52.84 |
| O, dosé par différence..... | 5.99 | 4.24 |
| | 100.00 | 100.00 |

Le chlore et le mercure ont été dosés dans la même opération par la méthode à la chaux. Il se produit dans ces conditions une substance fluorescente verdâtre qui vient se condenser en même temps que le mercure et il est très-difficile de séparer le mercure de cette substance. C'est ce qui explique les pertes en mercure que j'ai forcément subies dans cette analyse et par là-même la proportion un peu forte d'oxygène qui a été dosé par différence.

Cette matière fluorescente, dont je n'ai pas encore déterminé la nature, est soluble dans l'alcool, plus soluble dans l'éther et dans l'acide sulfurique auquel elle communique une coloration violette intense.

J'avais désigné le dérivé mercurique du naphtol β , ainsi obtenu, sous le nom de *β -naphtolate de mercure chloré*; il serait plus rationnel de l'appeler *chlorure et naphtolate mixte de mercure*. Au cas où ce corps serait susceptible d'applications thérapeutiques, je propose de lui donner le nom de *β -sublimonaphtol* qui aurait le double avantage d'être plus facile à retenir et de rappeler en même temps son mode de formation.

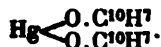
Le chlorure et *β -naphtolate mixte de mercure* est soluble dans l'alcool, surtout à chaud, très peu soluble dans l'eau. La solution alcoolique laisse déposer par refroidissement des cristaux prismatiques incolores qui se colorent peu à peu avec le temps.

J'ai obtenu par le même procédé du *β -naphtolate de mercure*,

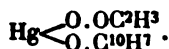
en versant une solution aqueuse de bichlorure de mercure dans une solution aqueuse de β -naphтол potassé ou sodé (dans la proportion d'une molécule du premier corps pour deux molécules du second). Le précipité qui se forme ainsi est blanc jaunâtre, mais il devient complètement incolore après 24 heures. La quantité du produit obtenu correspond exactement aux chiffres théoriques. Ce composé refuse obstinément de se dissoudre dans les dissolvants organiques usités. Son meilleur dissolvant est le phénol ou une solution aqueuse ou alcoolique de phénol portée à l'ébullition. Par refroidissement, le naphтолate de mercure se dépose en cristaux microscopiques qui m'ont donné à l'analyse les résultats suivants :

| | Trouvé. | Calculé
pour Hg $\begin{smallmatrix} \text{O.C}^{10}\text{H}^7 \\ \text{O.C}^{10}\text{H}^7 \end{smallmatrix}$ |
|-----------------------------|--------------|---|
| C..... | 48.98 | 49.38 |
| Hg..... | 41.60 | 41.15 |
| H..... | 2.92 | 2.88 |
| O, dosé par différence..... | 6.41 | 6.59 |
| | <hr/> 100.00 | <hr/> 100.00 |

La substance, ainsi préparée, correspond donc à la formule :



L'acide acétique attaque le β -naphтолate de mercure avec dégagement de chaleur. Un résidu acétique se substitue à un résidu naphтолique pour donner du β -naphтол et le composé qui répond à la formule :



L'analyse de ce composé m'a donné, en effet, les résultats suivants :

| | Trouvé. | Calculé
pour Hg $\begin{smallmatrix} \text{O.C}^2\text{H}^3\text{O} \\ \text{O.C}^{10}\text{H}^7 \end{smallmatrix}$ |
|-----------------------------|--------------|--|
| C..... | 34.55 | 35.82 |
| Hg..... | 48.40 | 49.75 |
| H..... | 2.49 | 2.48 |
| O, dosé par différence..... | 14.56 | 11.95 |
| | <hr/> 100.00 | <hr/> 100.00 |

L'acétate et β -naphтолate mixte de mercure est en cristaux incolores, solubles dans l'alcool, très peu solubles dans l'eau.

En présence de ces résultats et de la facilité avec laquelle j'avais réussi à préparer les dérivés mercuriques du β -naphтол précédemment décrits, je pensais qu'il en serait de même pour la préparation des dérivés mercuriques du phénol. Or, il n'en est rien. Pour obtenir ces dérivés, il est nécessaire d'observer certaines conditions sur lesquelles je vais insister. Mais auparavant, il convient de rappeler les travaux qui ont été faits antérieurement sur ce sujet.

En effet, l'idée de combiner le phénol au mercure, dans le but d'obtenir des antiseptiques puissants, n'est pas nouvelle. Ce fut M. Romei qui, le premier, obtint par double décomposition avec le phénate de potasse et le chlorure mercurique un précipité amorphe de couleur rouge brique auquel il attribua la formule $C^6H^5O.Hg.OH$, mais en ayant soin de la faire suivre d'un point d'interrogation. Le dictionnaire de chimie de Wurtz donne au composé de M. Romei la formule $C^6H^5O.Hg.H^2O^2$.

Vinrent ensuite les mémoires de M. Carlo Pavesi (*Gaz. di farm. e chim.*, 1868), de M. Boriani (*Revista clinica e terapeutica*, n° 6, 1886) de M. Dollari Gherardo (1886), de M. Hugo-Andres (*Ueber das Quecksilber phenolate; Pharm. Zeitschrift f. Russland*, t. 27, 1888, p. 125), de M. Gabriel Pouchet (*Acad. de méd.*, séance du 7 février 1888) de M. Merck (Brevet allemand, n° 48559. Voir *Moniteur scientifique* du Dr Quesneville, janvier 1892, livr. 601).

Aucun des modes de préparation du phénolate de mercure préconisés par ces auteurs n'a donné un produit cristallisé. Ce sont des précipités amorphes constitués par des mélanges de plusieurs substances, de couleur variable, dont la composition centésimale n'a jamais été établie. Enfin, on vend dans le commerce des produits dont la nature ne répond nullement à la formule indiquée par l'étiquette. C'est ainsi qu'un premier échantillon, intitulé phénate de mercure, que j'ai analysé, se présente sous la forme d'une poudre jaune noirâtre, contenant des quantités considérables d'oxyde mercurieux. Un autre échantillon, également étiqueté phénate de mercure, est constitué par une poudre amorphe, blanche comme neige; malheureusement, je regrette de ne pouvoir en dire autant de sa conscience qui accuse une forte proportion de chlore à l'état de combinaison organique.

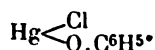
La question méritait donc d'être reprise. Les expériences que j'ai entreprises à ce sujet me permettent de tirer les conclusions suivantes :

Quand on verse une solution aqueuse de phénolate de potasse dans une solution aqueuse de bichlorure de mercure, en em-

ployant une molécule de ce dernier corps pour une molécule du premier, on obtient même en ayant soin de verser peu à peu la solution de phénolate de potasse, un précipité rouge brique qui, soumis à l'analyse, renferme du chlore, du mercure et donne la réaction caractéristique du phénol. L'échantillon que j'ai obtenu par ce procédé contenait 74 0/0 de mercure et 8 0/0 de chlore et ne pouvait répondre, dans ces conditions, à aucune formule rationnelle. Si, employant le même procédé, on porte préalablement les deux solutions à la température de 35° à 40°, on voit se former un précipité rouge brique, mais jaunissant rapidement par agitation du mélange et ayant blanchi complètement après quarante-huit heures de repos. Ce produit, essoré à la trompe et convenablement lavé est traité par l'alcool à 95° bouillant. Par refroidissement, la liqueur alcoolique laisse déposer des cristaux incolores, fusibles vers 210° en se décomposant, solubles dans le phénol ou dans une solution aqueuse ou alcoolique de phénol portée à l'ébullition et donnant à l'analyse les chiffres suivants :

| | Trouvé. | Calculé
pour $\text{Hg} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{O.C}^6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$. |
|-----------------------------|--------------|---|
| Hg..... | 59.06 | 60.97 |
| Cl..... | 11.11 | 10.86 |
| H..... | 1.88 | 1.52 |
| C..... | 21.87 | 21.91 |
| O, dosé par différence..... | 6.08 | 4.74 |
| | <hr/> 100.00 | <hr/> 100.00 |

Ce dérivé phénolique du mercure a donc pour formule de constitution :



On peut l'appeler : *phénolate de mercure chloré* ou mieux *chlorure et phénolate mixte de mercure* ou *sublimophénol*.

Il reste dans cette préparation un résidu, insoluble dans l'alcool, que je n'ai pas encore caractérisé. J'étudie les conditions qu'il faut observer pour avoir d'emblée du sublimophénol exempt de tout mélange.

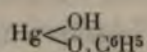
Si, opérant toujours à douce chaleur, on verse une solution aqueuse de sublimé dans une solution aqueuse de phénolate de potasse, à raison de 1 molécule de bichlorure pour 2 molécules de phénolate de potasse, on obtient un précipité blanc renfermant 64.12 0/0 de mercure et 9.62 0/0 de chlore. En employant

4 molécules de potasse, le précipité renferme 59.57 0/0 de mercure et 38.42 0/0 de chlore.

Guidé par ces données, je fis agir, dans une troisième expérience une solution aqueuse de bichlorure de mercure sur une solution aqueuse de phénolate de potasse en excès, jusqu'à ce que le précipité qui se redissout au fur et à mesure de sa formation fût persistant. Or, au moment même où le précipité persiste, on remarque que l'on a employé 1 molécule de bichlorure et 8 molécules de phénolate de potasse. On filtre rapidement la liqueur qui, par refroidissement, laisse déposer un précipité incolore, légèrement teinté en rose, formé de grains sphériques cristallins. Ce précipité est dissout dans une solution aqueuse concentrée de phénol à la température de l'ébullition. Par refroidissement de la solution phénolique, des cristaux se déposent, constitués par des prismes incolores groupés en étoile. L'analyse de ce composé m'a donné les résultats suivants :

| | Trouvé. | Calculé
pour $\text{Hg} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{O.C}^6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ |
|-----------------------------|--------------|---|
| Hg..... | 63.40 | 64.51 |
| C..... | 22.97 | 23.22 |
| H..... | 2.10 | 1.93 |
| O, dosé par différence..... | 11.53 | 10.34 |
| | <hr/> 100.00 | <hr/> 100.00 |

Ce qui permet d'attribuer au dérivé ainsi préparé la formule :



et de supposer que la réaction qui lui donne naissance, se passe en deux phases : dans une première phase, le dérivé $\text{Hg} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{O.C}^6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ et du chlorure de potassium sont engendrés; puis la potasse réagissant sur le dérivé chloré, il se forme à nouveau du chlorure de potassium et le composé $\text{Hg} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{O.C}^6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ qui peut s'appeler l'*hydroxyphénolate de mercure*.

On peut également préparer ce composé en faisant réagir à la température de l'ébullition, 1 molécule de bichlorure de mercure sur 4 molécules de phénolate de potasse en solution aqueuse; mais ce procédé a l'inconvénient de donner un produit coloré.

L'acide acétique réagit sur l'hydroxyphénolate de mercure pour donner 1 molécule d'eau et de l'*acétate et phénolate mixte de mer-*

cure $\text{Hg} \begin{smallmatrix} \text{O} \cdot \text{OC}^6\text{H}^5 \\ \text{O} \cdot \text{C}^6\text{H}^5 \end{smallmatrix}$. En effet, l'analyse de ce composé m'a donné la composition centésimale suivante :

| | Trouvé. | Calculé
pour $\text{Hg} \begin{smallmatrix} \text{O} \cdot \text{OC}^6\text{H}^5 \\ \text{O} \cdot \text{C}^6\text{H}^5 \end{smallmatrix}$. |
|-----------------------------|---------|---|
| Hg | 57.01 | 56.81 |
| C..... | 25.92 | 27.27 |
| H..... | 2.67 | 2.55 |
| O, dosé par différence..... | 14.40 | 13.37 |
| | 100.00 | 100.00 |

L'acétate et phénolate mixte de mercure se dépose de sa solution acétique en cristaux prismatiques incolores, fort peu solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, fusibles en se décomposant à température élevée.

Tels sont les quelques dérivés phénoliques du mercure que j'ai obtenus par l'action des phénolates alcalins sur le bichlorure de mercure. Jusqu'à présent ce procédé ne m'a pas permis de préparer le phénolate de mercure qui, théoriquement, doit répondre à la formule $\text{Hg} \begin{smallmatrix} \text{O} \cdot \text{C}^6\text{H}^5 \\ \text{O} \cdot \text{C}^6\text{H}^5 \end{smallmatrix}$. Je me propose d'étudier les composés mercuriques correspondants aux autres phénols, ainsi que leurs dérivés chlorés, bromés, etc.

En terminant, je tiens à exprimer ici toute ma reconnaissance à M. Béhal qui a bien voulu mettre son laboratoire à ma disposition et me guider de ses conseils dans l'entreprise de ces recherches.

N° 46. — Sur les bornéols de synthèse; par M. G. BOUCHARDAT et J. LAFONT.

Nous avons précédemment montré que les acides, en s'unissant aux térébenthènes et aux camphènes, forment des éthers de bornéols (1) dont l'un, le bornéol du térébenthène gauche, est à peu près identique au bornéol gauche de valériane. L'un de nous a montré que les bornéols obtenus des camphènes sont isomériques avec les bornéols de térébenthène. Tandis que le térébenthène gauche fournit un bornéol et des éthers acétique et benzoïque lévogyres, de même que le monochlorhydrate, le camphène lévogyre qui en dérive, $[\alpha]_D = -80^\circ,5$, donne un formiate dextrogyre,

(1) BOUCHARDAT et LAFONT, *Ann. de chim. et de phys.*, 6^e série, t. 9, p. 509; t. 16, p. 251 et *alias*. — LAFONT, *Ann. de chim. et de phys.*, 6^e série, t. 15, p. 145.

$[\alpha]_D = +10,3$ et $+3,3$, suivant le mode d'action; un acétate dextrogyre $[\alpha]_D = +19,4$, ainsi que les bornéols correspondants $[\alpha]_D = +6^{\circ}54'$, $+4^{\circ}3'$ et $+14^{\circ}51'$, tous fusibles à 211° . Par contre, tous les camphres qui en dérivent sont lévogyres, comme le camphre provenant du bornéol de térébenthène, dont ils ont tous les caractères physiques, qui sont ceux du camphre de matricaire. Leur pouvoir rotatoire est seulement plus faible que celui du camphre de térébenthène, ce qui tient, ainsi que nous l'avons constaté maintes fois, à l'action des acides sur les camphènes qui sont ainsi transformés en dérivés inactifs (racémiques).

MM. Bertram et H. Walbaum signalent, dans une récente publication (1), l'isomérisie des bornéols de camphène avec les bornéols naturels, en se fondant sur la différence des formes cristallines déterminées par M. Traube et sur quelques caractères de ces bornéols et de leurs dérivés. Nous sommes arrivés à un résultat semblable, en ce qui concerne les bornéols de térébenthène.

Nous avons préparé les bornéols de camphène par un procédé plus rapide qu'avec l'acide formique, presque identique à celui qui a été employé par MM. Bertram et Walbaum, en faisant agir sur un mélange à poids égaux de camphène et d'acide acétique cristallisable, le tiers du poids d'acide sulfurique dilué dans l'acide acétique. L'action est modérée, presque immédiate. La transformation en éther acétique est presque totale. Il se produit seulement quelques centièmes d'un dérivé nouveau du camphène et du bornéol, bouillant vers 187° sous 2 centimètres de pression, de formule $C^{40}H^{34}O^2$, corps dont nous poursuivons l'étude et que nous obtenons plus facilement par l'action seule de l'acide sulfurique sur le camphène. Malheureusement, les pouvoirs rotatoires des produits sont encore plus atténués qu'avec l'acide formique, presque nuls.

Les bornéols de camphène sont plus solubles dans l'éther de pétrole que les bornéols de térébenthène et que les bornéols naturels. Ils sont en cristaux plus petits. Ces cristaux se subliment, un peu à la façon du camphre, dans les vases qui les renferment, ce que ne font pas les bornéols de térébenthène. Ils ne peuvent que très péniblement être distillés sous la pression de 760, ce qui tient à ce qu'ils se subliment avant de fondre. On les obtient d'emblée purs. Cependant, quand la pression atteint 77, ils fondent et distillent alors vers $212-213^{\circ}$, température corrigée; de même on peut les distiller quand ils sont légèrement impurs.

(1) BERTRAM et WALBAUM, *Journ. für prakt. Ch.* numéro de janvier 1894.

Les bornéols de térébenthène eux distillent facilement sous la pression 760.

Indépendamment des différences optiques déjà signalées par nous, ces bornéols sont bien moins stables que leurs isomères. Une température un peu supérieure à 250°, maintenue pendant vingt-quatre heures, suffit pour les décomposer en camphène et en eau, que l'on aperçoit sur les parois du tube ; à 225°, la décomposition est déjà importante ; le bornéol inaltéré a seulement un pouvoir rotatoire légèrement abaissé. Les bornéols de térébenthène et celui du dryobalanops sont inaltérés dans ces conditions. Cette altérabilité s'observe aussi dans les éthers, ainsi que M. Riban l'a constaté pour les chlorhydrates de térébenthène et de camphène. Si l'on éthérifie à 200° le bornéol par l'acide acétique et qu'on le régénère, on lui retrouve son pouvoir rotatoire primitif. Ces essais démontrent que ces bornéols sont isomériques, non seulement avec les bornéols de térébenthène et naturels, mais aussi avec les bornéols à pouvoir rotatoire instable réversible, obtenus par de Montgolfier, avec lesquels ils offrent ce point commun de donner un camphre de signe optique opposé. Dans nos essais, les derniers se seraient transformés soit en bornéols inverses, soit au moins en racémiques particuliers, ce qui n'a pas lieu.

Par contre, l'oxydation des bornéols de camphène nous a fourni des camphres doués de toutes les propriétés des camphres obtenus des autres bornéols, abstraction faite de la grandeur ou de l'existence des pouvoirs rotatoires ; nous en poursuivons l'étude. Le bornéol inactif de camphène, complètement oxydé par M. Jungfleisch, lui a fourni l'acide para-camphorique, ce qui montre que toute la série est composée de corps racémiques : camphène, bornéol du camphène, camphre et dérivés du bornéol et du camphre.

Le bornéol de térébenthène gauche, après purification, a un pouvoir rotatoire de $-32^{\circ}10'$; il donne un camphre lévogyre $[\alpha]_D = -38^{\circ}20'$, chiffre inférieur à ceux du bornéol de valériane et du camphre de valériane, tenant, croyons-nous, à ce que le térébenthène n'est pas un corps unique, et aussi, dans une faible mesure, à l'action des acides qui tend toujours à faire revenir les carbures aux types racémiques. Cependant cette transformation très active, presque complète lorsque l'on agit sur le camphène actif, est presque nulle à la température ordinaire et à 100° quand on fait agir sur les térébenthènes l'acide acétique, et même à 150° l'acide benzoïque. Cependant l'oxydation a fourni à M. Jungfleisch de l'acide lévocamphorique ordinaire identique à celui que donne

le camphre de matricaire. La mesure des cristaux de ce bornéol et leur comparaison avec les mesures de M. Traube permettront d'établir l'identité de ce bornéol avec le bornéol de valériane, ce que nous croyons exister.

En présence de ces multiples isomères de corps qui donnent de nombreux dérivés identiques, il me semble utile de désigner chacun d'entre eux par un nom rappelant son origine : *bornéol de camphène*, *bornéol de térébenthène*, *bornéol à pouvoir réversible*, et non par les désignations *iso*, *para*, etc. Par contre, il y aura lieu de changer le nom des produits obtenus par nous dans l'action des acides sur les térébenthènes, bouillant à 199°, et que nous avons appelés *isobornéols*. Ces composés se rattachent aux camphres de l'essence d'anis, découvert par Landolph, et de l'essence de thuya, découvert par M. Wallach : ils en sont les alcools correspondants.

N° 47. — Dosage des produits secondaires contenant de l'azote, formés pendant la combustion dans l'air; par M. Louis ILOSVAY de NAGY ILOVA.

On sait que la combustion dans l'air fournit, comme produits secondaires, de l'acide azoteux et de l'acide azotique, et même de l'ammoniaque, si le corps qui brûle est de l'hydrogène ou contient de l'hydrogène; mais c'est en vain que nous cherchons dans les auteurs une réponse relative à la question, s'il y a entre les poids du corps brûlant et les produits de la combustion contenant de l'azote des relations quelconques ou non. Et pourtant la question est intéressante, car s'il y a une relation entre les poids du corps brûlant dans l'air et les composés contenant de l'azote qui résultent de la combustion, l'on pourrait trouver la réponse à une autre question, notamment : quelle relation y a-t-il entre le poids des produits secondaires de la combustion, c'est-à-dire l'ammoniaque, l'acide azoteux et l'acide azotique, et le poids des mêmes produits dans l'air, d'après les données analytiques connues jusqu'à présent?

En voulant faire des expériences à ce sujet, il me fallait choisir entre deux procédés : il me fallait accepter la méthode macro- ou microchimique. En fait de précision, c'était seulement le procédé macrochimique que j'aurais dû employer en tous cas; mais je n'avais pas les moyens de vaincre les difficultés de l'exécution. Produire en masse des quantités telles de produits secondaires de la combustion qu'on puisse facilement les réussir pour les dosages, c'était, on peut le dire, impossible, car eu égard à la quantité d'air

nécessaire pour la combustion, il se forme proportionnellement si peu de produits secondaires contenant de l'azote qu'on ne pourrait les absorber convenablement par les nombreux réactifs ordinaires. J'étais donc forcé, en attendant, de me borner aux déterminations micro-chimiques, et je résolus de faire les dosages avec le colorimètre.

Pour résoudre la question, j'ai brûlé du gaz de l'éclairage, de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone, du charbon de bois et du coke. J'ai exclu la houille, parce qu'en la chauffant elle développe déjà, avant de brûler, beaucoup plus d'ammoniaque que le charbon de bois ou le coke, et présentement je ne veux pas encore m'occuper des produits de décomposition contenant de l'azote, formés avant la combustion.

Quant à la combustion des gaz, il suffit de remarquer que je les ai brûlés dans un tuyau convenablement adapté, et j'ai fait aspirer les produits de l'oxydation par neuf tubes de Winkler. Huit de ces tubes contenaient de l'hydroxyde de potassium concentré; le neuvième, le réactif de Griess. A l'exception de l'oxyde de carbone, il se forma aussi de l'ammoniaque pendant la combustion des autres gaz; j'ai employé pour son absorption dans les tubes de Winkler, de l'acide sulfurique 5 fois normal. La combustion de 8 à 9 litres de gaz dura une à deux heures, quelquefois deux heures quarante minutes. Pendant ce temps, les composés oxygénés de l'azote ou l'ammoniaque de l'air ne causent pas d'erreur.

J'ai fait absorber les produits de la combustion du charbon de bois et du coke dans le même appareil d'absorption, en employant en même temps la pression et l'aspiration, pour protéger le tuyau de verre, chauffé au rouge, contre la pression intérieure ou extérieure. J'ai brûlé le charbon de bois et le coke en les chauffant préalablement à 120, 600 et 900° C. L'air destiné à la combustion passait par des tubes de Pettenhofer, longs de 1^m,1, remplis d'hydroxyde de potassium à 300:0 et d'acide sulfurique, et enfin dans un appareil sécheur de Glaser.

J'ai dosé dans une partie de la solution d'hydroxyde de potassium, l'acide azoteux; dans l'autre, l'acide azotique. J'ai trouvé l'acide azotique de la manière suivante: j'ai distillé d'une certaine partie d'hydroxyde de potassium d'abord l'ammoniaque formée (à l'exception de l'expérience faite avec de l'oxyde de carbone) pendant la combustion et partiellement absorbée par l'hydroxyde de potassium; puis j'ai fait, selon le procédé d'Ulsch, la réduction, et j'ai dosé toute l'ammoniaque. En déduisant l'ammoniaque correspondant à l'acide azoteux et ce qui est provenu des substances

employées pour l'absorption, la réduction et la distillation, j'ai obtenu la quantité d'ammoniaque formée par l'acide azotique.

Dans les expériences faites avec le charbon de bois et le coke, il me fallait faire encore attention à une autre correction. La combustion de ces corps durait de huit à dix heures; pendant ce temps l'azote de l'air passant dans le tuyau chauffé au rouge pouvait arriver à trouver une condition assez favorable pour se combiner à l'oxygène: il fallait donc constater combien d'azote s'oxyde si la même surface est mise en contact avec l'air. Comme résultat intéressant de quatre expériences, l'on peut dire parfaitement identiques, j'ai trouvé que, pendant dix heures, 0^{mgr},0043 d'azote s'oxydent par le chauffage extérieur. Supposons que dès le moment où le tuyau devient rouge, la quantité des produits de l'oxydation de l'azote est en proportion du temps, et pendant une heure n milligrammes d'azote s'oxydent en acide azotique; on doit encore déduire 0^{mgr},00045 de n pour trouver l'azote oxydé en acide azotique à la suite de la combustion. De ces 0^{mgr},0045 d'azote, 0^{mgr},00256 s'oxydent pendant dix heures en acide azoteux; c'est une valeur qu'on ne peut pas négliger en déterminant la quantité d'acide azoteux formé pendant la combustion du charbon de bois et du coke.

J'attribue aux résultats des expériences faites avec le charbon de bois et le coke, moins de valeur qu'à celles faites avec des gaz, parce que dans celles-ci l'action modificatrice d'une chaleur étrangère est exclue.

On peut encore considérer comme un défaut que l'ammoniaque trouvée à la suite de la combustion du charbon de bois ou du coke ne se forme pas aux dépens de l'azote de l'air et de l'hydrogène du charbon ou du coke, mais provienne du charbon lui-même; donc on pourrait supposer que cette ammoniaque n'est au juste qu'un produit de la décomposition. [Mais cette objection ne peut affecter en rien le côté essentiel du procédé, c'est-à-dire le fait qu'à la suite de la combustion dans l'air du charbon de bois ou du coke, il se forme aussi de l'ammoniaque; l'ammoniaque résultant de la combustion de l'hydrogène et du gaz de l'éclairage se forme décidément aux dépens de l'azote de l'air.

J'ai réuni les résultats dans les tableaux suivants :

I. — En brûlant 1 mètre cube des gaz; les produits contiennent azote combiné en grammes.

| | AzO ² . | AzO ³ . | AzH ³ . | AZOTE | | TOTAL de l'azote. |
|----------------------|--------------------|--------------------|--------------------|------------------------------|------------------|-------------------|
| | | | | des produits de l'oxydation. | de l'ammoniaque. | |
| Gaz de l'éclairage.. | 0,0212 | 0,1484 | 0,0033 | 0,0401 | 0,0027 | 0,0428 |
| Hydrogène..... | 0,0315 | 0,1022 | 0,0026 | 0,0299 | 0,0021 | 0,0320 |
| Oxyde de carbone.. | 0,0500 | 0,0186 | » | 0,0184 | » | 0,0184 |

II. — En brûlant 1 kilogramme des mêmes gaz; les produits contiennent azote combiné en grammes.

| | AzO ² . | AzO ³ . | AzH ³ . | AZOTE | | TOTAL de l'azote. |
|----------------------|--------------------|--------------------|--------------------|------------------------------|------------------|-------------------|
| | | | | des produits de l'oxydation. | de l'ammoniaque. | |
| Gaz de l'éclairage.. | 0,0408 | 0,2854 | 0,0063 | 0,0771 | 0,0052 | 0,0823 |
| Hydrogène..... | 0,2403 | 1,1411 | 0,0287 | 0,3286 | 0,0226 | 0,3512 |
| Oxyde de carbone.. | 0,0399 | 0,0132 | » | 0,0147 | » | 0,0147 |

III. — En brûlant 1 kilogramme de bois ou de coke; les produits contiennent azote combiné en grammes.

| | AzO ² . | AzO ³ . | AzH ³ . | AZOTE | | TOTAL de l'azote. |
|---|--------------------|--------------------|--------------------|------------------------------|------------------|-------------------|
| | | | | des produits de l'oxydation. | de l'ammoniaque. | |
| Charbon de bois séché à 120° .. | 0,1085 | 0,3832 | 0,7874 | 0,1190 | 0,6481 | 0,7671 |
| Charbon de bois chauffé à 600° pendant deux heures..... | 0,1589 | 0,4186 | 0,4461 | 0,1279 | 0,3679 | 0,4958 |
| Charbon de bois chauffé à 900° pendant deux heures..... | » | » | 0,0278 | » | 0,0229 | 0,0229 |
| Coke chauffé à 600 pendant deux heures..... | 0,1122 | 0,6244 | 0,1566 | 0,1756 | 0,1289 | 0,3045 |

IV. — Valeurs équivalentes des produits de la combustion contenant de l'azote.

| NUMÉRO
de l'expé-
rience. | CORPS BRÛLÉ A L'AIR. | RAPPORT DES VALEURS ÉQUIVALENTES. | | |
|---------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|--------------------|--------------------|
| | | AzO ² . | AzO ³ . | AzH ³ . |
| 1 | Gaz de l'éclairage..... | 2,4 | 12,4 | 1,00 |
| 2 | Hydrogène..... | 3,1 | 10,9 | 1,00 |
| 3 | Oxyde de carbone..... | 4,1 | 1,0 | » |
| 4 | Charbon de bois chauffé à 120°..... | 1,0 | 2,6 | 19,61 |
| 5 | Charbon de bois chauffé à 600°..... | 1,0 | 1,93 | 7,58 |
| 6 | Coke chauffé à 600°..... | 1,0 | 4,1 | 3,77 |

Ces données prouvent :

1° Qu'en brûlant dans l'air un même volume de gaz d'éclairage et d'hydrogène, un même poids de l'azote se transforme en ammoniaque ;

2° Qu'en brûlant un même volume de gaz de l'éclairage ou d'hydrogène, l'azote transformé en acide azoteux sera aussi à peu près du même poids ; mais en brûlant de l'oxyde de carbone, on trouvera presque deux fois et demi plus d'azote sous forme d'acide azoteux que dans le cas précédent ;

3° Qu'en brûlant 1 kilogramme de ces gaz, on trouve le plus d'azote sous forme d'ammoniaque et sous forme d'acides azoteux et azotique dans les produits de la combustion de l'hydrogène, on n'en trouve que le quart de cette quantité si l'on brûle du gaz de l'éclairage, et à peu près un vingtième si l'on brûle de l'oxyde de carbone ;

4° Qu'en brûlant dans l'air du charbon de bois, qu'il ait été séché ou chauffé au rouge, la quantité d'azote contenu dans l'acide azoteux et l'acide azotique recueillis est à peu près égale à celle du produit, et que, selon toute probabilité, en brûlant du coke en même poids, il ne s'oxyde pas beaucoup plus d'azote, et la différence est causée plutôt par une erreur d'expérience ;

5° Que l'ammoniaque, qui se forme pendant la combustion du charbon de bois et du coke, n'est qu'un produit de décomposition de ces corps ; autrement il serait difficile de comprendre pourquoi le poids de l'ammoniaque formée change selon le degré de chauffage ;

6° Qu'en brûlant du gaz de l'éclairage et de l'hydrogène, la somme des équivalents des acides surpasse de 14 à 15 fois les chiffres des équivalents de l'ammoniaque ; que le chiffre des équivalents des acides formés par les produits de la combustion du coke surpasse aussi celui de l'ammoniaque, tandis qu'en brûlant du charbon de bois séché à 120° C. et chauffé à 600° C., le chiffre des équivalents de l'ammoniaque est plus grand ;

7° Et enfin qu'en tous les cas le chiffre des équivalents de l'acide azotique surpasse celui des équivalents de l'acide azoteux ; seules les expériences faites avec l'oxyde de carbone prouvent le contraire.

Par le fait qu'en brûlant un même poids de gaz de l'éclairage, d'hydrogène et d'oxyde de carbone, c'est l'hydrogène qui fournit la plus grande quantité d'azote oxydé, on peut conclure que la formation de ces produits dépend entre autres choses de la température de la combustion, si bien qu'en brûlant un gaz ayant une température de combustion moindre, il s'oxyde une quantité d'azote plus forte. La température de la combustion de l'oxyde de carbone est de tous ces gaz la plus élevée (1) (3040° s'il brûle dans l'air) ; donc il se forme le minimum de produits d'oxydation ; la température de la combustion du gaz de l'éclairage est moins élevée (2400°) ; il faudrait que cette combustion produisît le maximum d'oxydation de l'azote, mais comme ce gaz contient du soufre, le bioxyde de soufre qui se forme réduit l'acide azoteux et l'acide azotique.

Quant à l'ammoniaque, il semble qu'il s'en forme d'autant plus que la température de la combustion est plus élevée ; ainsi, l'on trouvera plus d'ammoniaque dans la combustion de l'hydrogène que dans celle du gaz de l'éclairage.

Puisque la combustion du charbon de bois et celle du coke se font aux dépens d'une chaleur étrangère, il serait bien risqué d'avancer que la quantité plus grande d'azote oxydé qu'on trouve en brûlant le coke est déterminée par la température moins élevée de sa combustion, quoique celle-ci (2400°) soit moins élevée que la température de combustion du charbon de bois (2500°).

Sous quelles formes l'azote s'oxyde-t-il dans la combustion de l'oxyde de carbone ? C'est encore un problème à résoudre. Sous ce rapport, je ne peux qu'avancer l'opinion qu'il se forme uniquement en ce cas du trioxyde d'azote en outre du bioxyde d'azote (AzO). Car la plus grande partie des expériences prouve que dans tous les

(1) Dr Alex. NAUMANN, *Lehr- und Handbuch der Thermochemie*, 1882, p. 542.

cas il se forme du bioxyde d'azote, qui se transforme aux dépens de l'oxygène et sous l'influence de l'eau en partie en acide azoteux, mais dont la partie la plus considérable forme, comme cela devrait se faire, de l'acide nitrique : pourtant, en brûlant l'oxyde de carbone, on trouve qu'en regard de quatre équivalents de l'acide azoteux, il n'y a qu'un équivalent d'acide azotique.

Conclusions. — Puisque la récolte des produits secondaires de la combustion ne peut se faire qu'avec perte, ce n'est qu'avec peu d'exactitude qu'on peut doser l'azote transformé en ammoniacque et en composés oxygénés ; pourtant ces données sont suffisantes pour qu'on en puisse déduire des notions fondées sur une base nouvelle en rapport avec la quantité des produits contenant de l'azote qui, diffusant dans l'air, peuvent servir à l'alimentation des plantes. Sans doute, mes calculs ne pourraient être considérés comme irréprochables que si le charbon de bois et le coke étaient les seuls combustibles sur la terre et si, pendant leur combustion, il ne se formait pas plus d'ammoniacque que je n'en ai trouvé ; si nos combustibles ne développaient point des gaz qui produisent une quantité d'azote oxygéné et d'ammoniacque, fort différente de celle qui se forme quand ils ne sont chauffés qu'au rouge vif ; mais quelle que soit l'importance de ces objections, elles perdent beaucoup de leur valeur quand il ne s'agit que d'un calcul approximatif.

Sans égard à ce qu'on brûle aussi du bois, de la tourbe et autres matériaux de chauffage, supposez que ces matériaux de chauffage brûlés ne dépassent pas la production de la houille sur la terre, c'est-à-dire 3,900 millions de quintaux métriques, et supposez que pendant la combustion de la houille il ne se forme pas plus de composés azotés sous forme de produits d'oxydation et d'ammoniacque, qu'en brûlant du charbon de bois séché à 120° C. ; l'azote qui passerait en guise de produits secondaires de la combustion et qui deviendrait propre à l'alimentation des plantes, monterait à 2,900 quintaux métriques, puisqu'on doit compter 0^{gr},7671 d'azote pour 1 kilogramme de charbon de bois séché à 120° C. De ce total, la somme de 460,000 quintaux métriques échoit à l'azote oxydé.

En opposant à ces chiffres les valeurs que MM. Boussingault, Lawes, Gilbert et Chabrier(1) ont publiées sur l'azote oxydé, et MM. Boussingault et Bineau sur l'ammoniacque, alors, en comptant 20 kilogrammes d'azote par an et par hectare et en évaluant la surface de la terre à 50,997 millions d'hectares, 10 milliards de quin-

(1) Th. SCHLOESING, Contribution à l'étude de la chimie agricole (*Encyclopédie chimique*, p. 23, 26, 27).

taux métriques d'azote seraient précipités de l'air sur la surface de la terre. Cette valeur excède à peu près 3,350 fois la valeur calculée par moi. Si nous basons notre évaluation sur les données de M. Boussingault, qui avance que sur le Liebfrauenberg, 1 hectare par an reçoit 3^{kg} 21 d'azote de l'air, alors l'air paye à la terre, par an, une contribution de 106,5 millions de quintaux métriques d'azote. Cette valeur est 536 fois plus grande que celle constatée par mes expériences.

Cette différence frappante peut être expliquée par le fait que les valeurs que j'ai trouvées sont peut-être trop petites, et les valeurs jusqu'ici publiées peut-être trop grandes; mais il se peut aussi que les deux suppositions soient justes à la fois. Ce n'est pas seulement probable, mais c'est certain, que sur la surface de la terre la même quantité d'azote combiné n'échoit pas à chaque hectare; que les précipités de l'air contiennent, aux environs de la zone tropicale, plus d'azote combiné que sous la zone tempérée ou froide, et enfin, qui est-ce qui pourrait avancer une opinion même approximative sur la question de savoir combien d'azote est transformé par l'électricité de l'air en acides azoteux et azotique et en ammoniacque? Ce qui est sûr, c'est que l'électricité, comme on le voit en examinant l'eau de pluie ramassée pendant les temps orageux, augmente bien le poids des produits contenant de l'azote.

Supposez que durant la combustion autant d'azote se dégage sous forme d'ammoniacque qu'on en trouve en moyenne dans l'ammoniacque formée pendant la distillation sèche de la houille, il y aurait 32 millions de quintaux métriques dans l'ammoniacque des produits de la combustion, puisque, en ce cas, 39 millions de quintaux métriques d'ammoniacque devaient se dégager des 39 milliards de quintaux métriques de houille. Ainsi, sans égard à l'azote à l'état d'oxydation, on pourrait se rendre compte à peu près de la 312^e partie des 10 milliards de quintaux métriques, et de la 50^e partie de l'azote total calculée selon les données de M. Boussingault.

La fraction qui résulte, si nous acceptons comme base de calcul pour l'ammoniacque totale contenue dans l'air les données qu'on connaît à la suite des expériences faites à Mulhouse, en Irlande, à Wiesbaden, à Caen et à Paris, sera beaucoup plus petite. Selon ces données, 1 kilogramme d'air contient 1^{mg} 07 d'ammoniacque; dans tout l'air, il y aurait 55 milliards de quintaux métriques, avec un contenu d'azote de plus de 45 milliards de quintaux métriques. On ne pourrait donc démontrer qu'un 1400^e de l'azote combiné, propre à l'alimentation des plantes, comme une telle partie de

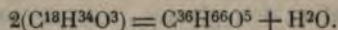
cet azote, qui serait passé dans l'air à la suite des combustions.

Tandis que, d'une part, je crois que j'ai expliqué avec quelque sûreté le rôle important rempli par l'azote de l'air pendant les combustions au point de vue de l'économie de la nature, j'ai, d'autre part, obtenu sur la nature du principe oxydant de l'air des épreuves à la suite desquelles j'ose avancer mes opinions sous ce rapport avec plus d'assurance que je ne le pouvais faire jusqu'à présent. J'ai déjà remarqué qu'à la combustion dans l'air l'azote s'oxyde, selon toute probabilité, en bioxyde d'azote qui se transforme, aux dépens de l'oxygène de l'air, en peroxyde d'azote. Il est moins probable, quoique l'expérience faite avec de l'oxyde de carbone puisse servir à appuyer cette supposition, qu'il se forme aussi du trioxyde d'azote. Puisque les produits de la combustion diffusent dans l'air, où ils sont tellement dilués que, eu égard à la pression partielle infiniment petite, on peut plutôt croire que ces produits, tant qu'ils ne se dissolvent pas dans l'eau, restent à l'état libre, qu'on ne peut supposer qu'ils s'associent par l'intervention de la vapeur de l'eau; il faut que j'avance l'opinion décidée que le peroxyde d'azote est aussi un des composants constants de l'air. C'est le gaz qui exerce presque toujours les actions attribuées à l'ozone et, quand dans les lieux où beaucoup de gaz d'éclairage est brûlé, certains colorants se décolorent, parmi les produits de la combustion ce n'est pas seulement à la réaction réductrice du bioxyde de soufre, mais aussi bien à la réaction oxydante du peroxyde d'azote qu'il faut attribuer cette influence.

Et justement parce que, à présent encore, il n'est pas possible d'établir sur une base scientifique le dosage de l'ozone contenu dans l'air, je crois qu'il sera absolument éliminé des observations météorologiques, ou sinon, on échangeera à l'avenir les données constatées contre des observations sur le contenu d'acide azoteux ou de peroxyde d'azote de l'air.

N° 48. — Sur la constitution des huiles pour rouge;
par M. Paul JUILLARD.

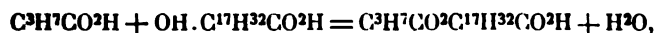
On sait que l'acide ricinique se condense sous l'influence des déshydratants en donnant naissance aux acides polyriciniques; l'acide diricinique, le représentant le plus simple de cette série, se forme d'après l'équation :



Deux formules peuvent exprimer la constitution de l'acide diricinique :



M. Scheurer-Kestner a proposé la première de ces formules ; la seconde m'a paru plus probable, étant donné les propriétés de l'acide diricinique obtenu par les différents procédés que nous avons signalés (1). Il est, en effet, monobasique, les alcalis le saponifient facilement en acide ricinique $\text{C}^{18}\text{H}^{34}\text{O}_3$; traité par l'alcool éthylique saturé de gaz chlorhydrique, il se scinde en deux molécules d'acide ricinique et passe à l'état de ricinate d'éthyle ; de plus, j'ai montré que l'acide butyroricinique se forme lorsqu'on traite un mélange d'acide ricinique et d'acide butyrique par l'acide chlorhydrique :



or, comme l'acide diricinique prend naissance de la même manière, par traitement de l'acide ricinique par l'acide chlorhydrique, il doit posséder la même constitution :

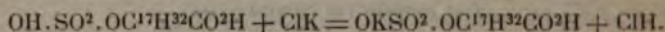


Pour achever de démontrer l'exactitude de cette formule, il était désirable de trouver un corps possédant les propriétés que l'on pouvait attribuer *a priori* à l'acide diricinique, avant tout la bibasicité ; j'y suis parvenu en examinant les produits de la réaction prolongée de l'acide sulfurique sur l'acide ricinique ou sur l'huile de ricin ; il s'y trouve mélangé à d'autres acides inconnus jusqu'à présent, notamment l'acide dioxystéarique $\text{C}^{18}\text{H}^{36}\text{O}_4$ et l'acide isoricinique $\text{C}^{18}\text{H}^{34}\text{O}_3$, isomère de l'acide ricinique ; ces acides, ainsi que ceux décrits dans mon premier mémoire, dérivent de l'acide ricinique. En résumé, l'acide sulfurique en réagissant sur l'acide ricinique, donne naissance aux corps suivants :

1° *Acide ricino-sulfurique* $\text{OH}.\text{SO}_2.\text{OC}^{17}\text{H}^{32}\text{CO}_2\text{H}$. — C'est un acide bibasique qui n'est stable qu'en solution : sa dissolution aqueuse concentrée, même à froid, se décompose peu à peu en acide sulfurique et en acide ricinique ; il possède, comme propriété

(1) SCHEURER-KESTNER, *Bull. de la Société de Mulhouse*, novembre 1890; *Comptes rendus*, 1891. — JULLIARD, *Arch. de Genève*, août 1890, mars 1891; *Bull. Soc. chim. de Paris*, novembre 1891; *Bull. Soc. ind. de Mulhouse*, août-septembre 1892.

caractéristique, celle de passer à l'état de sel acide sous l'influence des sels solubles quels qu'ils soient; en agitant une dissolution d'acide ricinosulfurique avec du chlorure de potassium, on obtient du ricinosulfate monopotassique et de l'acide chlorhydrique :



Ce sel monobasique cristallise en fines aiguilles.

2° *Acide dioxystéaro-sulfurique* $\text{OH} \cdot \text{SO}^2 \cdot \text{O} \begin{smallmatrix} \text{OH} \end{smallmatrix} > \text{C}^{17}\text{H}^{32}\text{CO}^2\text{H}.$ — II

accompagne presque toujours, en plus ou moins grande proportion, l'acide ricinosulfurique et possède les mêmes propriétés : c'est le produit d'addition d'une molécule d'acide sulfurique à une molécule d'acide ricinique.

3° *Acide diricinique bibasique* $\text{O} < \begin{smallmatrix} \text{C}^{17}\text{H}^{32}\text{CO}^2\text{H} \\ \text{C}^{17}\text{H}^{32}\text{CO}^2\text{H} \end{smallmatrix}$ — Liquide épais,

soluble en toutes proportions dans l'alcool méthylique et éthylique; ses éthers neutres méthylique et éthylique sont caractérisés par leur faible solubilité dans l'alcool méthylique et éthylique; sur cette propriété est basée la séparation de l'acide diricinique des autres acides, en particulier de l'acide isoricinique, qui se trouvent dans les mélanges anciens d'acide ricinique et d'acide sulfurique. L'acide diricinique prend naissance, en outre, lorsqu'on chauffe à 100° l'acide ricinique avec du chlorure de zinc anhydre; les rendements étant quantitatifs, il faudra désormais avoir recours uniquement à ce procédé pour préparer l'acide diricinique. L'acide diricinique est un acide très stable; il n'est pas saponifié par les alcalis bouillants; il résiste à leur action, même à 120°; mis à bouillir longtemps avec de l'alcool éthylique absolu additionné de quelques gouttes d'acide sulfurique monohydraté, il passe sans décomposition à l'état de diricinate éthylique neutre; dans les mêmes conditions, l'acide diricinique monobasique, comme je l'ai dit plus haut, est saponifié, propriété qu'il partage avec les autres acides polyriciniques.

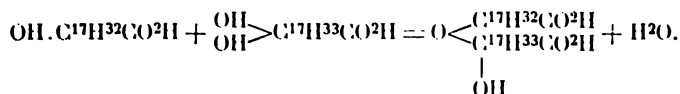
4° *Acide diricinique monobasique* $\text{OH} \cdot \text{C}^{17}\text{H}^{32}\text{CO}^2\text{C}^{17}\text{H}^{32}\text{CO}^2\text{H}.$

— Cet acide, que j'ai déjà proposé d'appeler acide ricinoricinique pour le distinguer de l'acide diricinique bibasique, est le premier terme de la série des acides polyriciniques ou acides ricinoriciniques dont la formule générale est $\text{OH}(\text{C}^{17}\text{H}^{32}\text{CO}^2)_n\text{C}^{17}\text{H}^{32}\text{CO}^2\text{H}$; de cette série, tous jusqu'à l'acide tétraricinoricinique inclusive-ment, ont été décrits. On peut les obtenir par plusieurs procédés dont le meilleur, trouvé par M. Scheurer-Kestner, consiste à chauffer à 170°-180° de l'acide ricinique; en opérant dans un courant

d'acide carbonique, on évite, comme je l'ai constaté, toute oxydation et on obtient des produits purs. Parmi ceux que j'ai décrits, je rappellerai : 1° le procédé qui consiste à faire réagir l'acide chlorhydrique sec ou liquide à 21° B. sur l'acide ricinique ou l'huile de ricin (1); 2° la décomposition spontanée des huiles pour rouge encore acides à la température de 25° au minimum; 3° l'action de l'acide sulfurique sur l'acide ricinique ou l'huile de ricin; dans ce cas, la quantité et la concentration de l'acide sulfurique employé influent beaucoup sur la nature de la réaction; on obtient en effet, presque uniquement des acides polyriciniques si l'on opère avec de l'acide sulfurique renfermant 94 0/0 d'acide sulfurique monohydraté dans la proportion de 1 partie pour 5 parties en poids d'acide ricinique (ou bien de 1 partie d'acide sulfurique 98 0/0 pour 8 parties d'huile de ricin); tandis qu'on donne surtout naissance à l'acide isoricinique et à l'acide diricinique bibasique si on prend de l'acide sulfurique monohydraté en proportion plus forte (1 partie d'acide sulfurique pour 2 ou 3 parties d'acide ricinique). Que l'on veuille obtenir des acides polyriciniques ou des acides isoricinique et diricinique bibasique, il convient du reste de laisser en contact pendant quelques semaines le mélange d'acide sulfurique avec l'acide gras.

5° *Acide dioxystéarique* $C^{18}H^{36}O^4$. — Cet acide se trouve en petite quantité dans l'acide isoricinique brut; il fond à 66-68°; il est très soluble dans l'alcool et l'éther, peu soluble dans l'éther de pétrole.

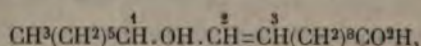
6° Un acide solide, poids moléculaire 307, fusible vers 70-73°, soluble dans l'alcool et l'éther; il répond à la formule $C^{30}H^{70}O^7$; c'est une combinaison moléculaire de l'acide dioxystéarique avec l'acide ricinique qu'on trouve souvent dans le produit de la décomposition de l'acide ricinosulfurique; il se condense en un produit analogue à l'acide diricinique bibasique qu'il accompagne toujours lorsqu'on prépare ce dernier acide au moyen de l'acide sulfurique; il prend naissance d'après l'équation :



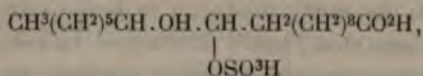
7° *Acide isoricinique* $C^{18}H^{34}O^3$. — Liquide huileux, soluble dans l'alcool et l'éther; il se distingue nettement de l'acide ricinique au

(1) La différence d'action de l'acide chlorhydrique et du chlorure de zinc est très curieuse.

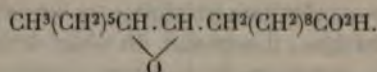
point de vue physique par sa solubilité en toutes proportions dans l'éther de pétrole ; au point de vue chimique également, car c'est un acide saturé à fonction acétonique qui se combine avec l'hydroxylamine et la phénylhydrazine. C'est probablement un mélange d'acides acétoniques dérivés de l'acide ricinique soit directement par transposition moléculaire ou peut-être de l'acide dioxystéaromonosulfurique, car, en admettant pour l'acide ricinique la formule de constitution proposée par M. Krafft :



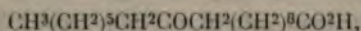
l'existence de 3 acides dioxystéaromonosulfuriques est possible ; l'un d'entre eux, par exemple, aurait la formule :



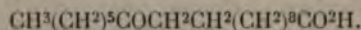
d'où dériverait l'acide éther



Celui-ci se transposerait moléculairement en un acide acétone dont la formule peut être :



ou bien



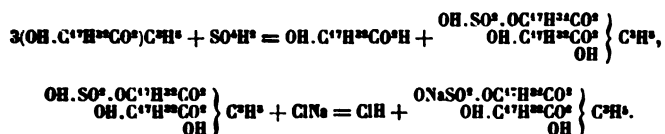
Ce phénomène que je signalais nettement en 1892 (1) n'est pas spécial à l'acide ricinique ; il est manifeste chez plusieurs acides hydroxylés comme M. Baruch l'a reconnu depuis lors en partant de l'acide béhénolique et stéarolique (*Berichte*, 1893, p. 838 et 1867) et M. Goldsobel plus récemment pour l'acide ricinostéarolique, dérivé de l'acide ricinique (*Berichte*, 1894, p. 172).

Dans une prochaine publication, je donnerai quelques détails nécessaires sur la préparation et les propriétés des corps qui viennent d'être énumérés, de ceux tout au moins qui ont été passés sous silence jusqu'à présent ou mieux étudiés ; et ici je veux parler du ricinosulfate acide de potasse et du diricinoléinesulfate de soude décrits précédemment sous le nom, le premier d'acide ricinosulfurique cristallisable et le second, d'anhydride diricinoléinesul-

(1) *Bull. Soc. ind. de Mulhouse (loc. cit.)* et procès-verbaux de la Société industrielle de Lyon.

furique ; à ce moment, je n'avais pas constaté encore la salification si curieuse des acides proprement dits sous l'influence des sels alcalins ou autres sels solubles (chlorures, sulfates, etc.).

Le diricinoléinesulfate de soude s'obtient en faisant réagir successivement sur l'huile de ricin l'acide sulfurique (acide 1 p., huile 5 p.), puis le chlorure de sodium (ou le sulfate) en solution concentrée.

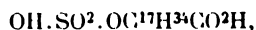


Le diricinoléinesulfate de soude à l'état anhydre est un corps neutre, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; hydraté, il est soluble dans les deux premiers solvants, mais insoluble dans l'éther. Il se décompose facilement à chaud sous l'influence des acides dilués; parmi ses produits de décomposition consistant en acide sulfurique et en corps gras, il faut citer la diricinoléine comme particulière-

ment intéressante $\left. \begin{array}{c} \text{OH} \cdot \text{C}^{17}\text{H}^{33}\text{CO}^2 \\ \text{OH} \cdot \text{C}^{17}\text{H}^{33}\text{CO}^2 \\ \text{OH} \end{array} \right\} \text{C}^3\text{H}^5$ par ses propriétés elle rappelle la triricinoléine.

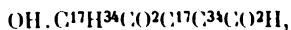
Je relaterai aussi les résultats de mes recherches sur les huiles pour rouge obtenues au moyen de l'acide sulfurique et de l'acide oléique ainsi que de l'oléine (huile d'amandes douces), recherches qui peuvent se résumer comme suit :

En partant de l'acide oléique, on obtient l'acide oxystéarosulfurique

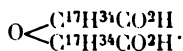


d'où dérive l'acide oxystéarique $\text{OH} \cdot \text{C}^{17}\text{H}^{33}\text{CO}^2\text{H}$.

L'acide oxystéarique est susceptible de donner comme l'acide ricinique, des produits de condensation; je citerai ici deux isomères : l'acide oxystéarooxystéarique monobasique

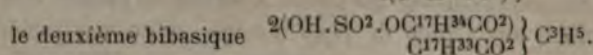
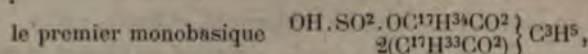


et l'acide dioxystéarique bibasique

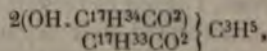
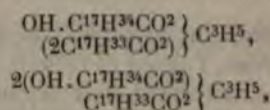


L'oléine traitée à froid par l'acide sulfurique concentré fournit

d'abord deux acides, produits d'addition de l'acide sulfurique sur l'oléine :



Ces acides sont solubles dans l'eau ; ils passent à l'état de sels sous l'influence des sels alcalins (ClK, ClNa, etc.). Le sel de sodium du premier acide est peu soluble dans l'eau, l'autre est très soluble ; ils sont décomposés à chaud sous l'influence des acides très dilués ; parmi leurs produits de décomposition, on trouve deux glycérides à base d'acide oléique et d'acide oxystéarique :



qui sont solubles en toutes proportions dans l'alcool absolu à la différence de l'oléine proprement dite. En solution aqueuse froide faiblement aiguillée d'un acide minéral, l'acide chlorhydrique, par exemple, ils se scindent en acide oléique, acide oxystéarique, acide oxystéarosulfurique et glycérine.

(Fait au laboratoire de l'usine Laroche, Juillard et C^e, à Lyon.)

N° 49. — Analyse d'un fromage avarié ; extraction d'une ptomaine ; par M. Charles LEPIERRE.

J'ai eu l'occasion d'examiner, au point de vue chimique, un gros fromage de lait de brebis (de l'espèce portugaise dénommée *Serra da Estrella*) qui avait produit des troubles digestifs graves chez les personnes qui en avaient consommé. Après m'être assuré de l'absence de tout poison minéral, j'ai soumis plus d'un kilogramme à une étude approfondie en m'inspirant des travaux de MM. Duclaux (1) et Armand Gautier (2). L'analyse chimique ordinaire m'a donné :

| | |
|--|-------------|
| Eau..... | 18.0 |
| Caséine insoluble..... | 32.8 |
| Matières grasses..... | 30.3 |
| Cendres totales (dont 1.55 insolubles et fixes)..... | 5.2 |
| Acide lactique..... | 1.3 |
| Sucre de lait..... | 0.8 |
| Caséone, tyrosine, leucine, etc. (par diff.)..... | 11.6 |
| | <hr/> 100.0 |

(1) DUCLAUX, *Le lait*.

(2) ARMAND GAUTIER, *Cours de chimie et Comptes rendus*, 23 mai 1892.

Ces résultats indiquent un fromage mûr, étant donnée l'espèce.

J'ai alors fait un traitement complet en vue de l'extraction de quelque alcaloïde ou de quelque toxine de nature albuminoïde, en suivant les excellentes méthodes de M. Armand Gautier. N'ayant rien modifié à ces procédés, je me bornerai à indiquer les résultats.

Les albumines, d'un côté, les albumoses, de l'autre, ne m'ont fourni que des résultats négatifs à l'expérimentation physiologique sur cobayes. L'agent toxique ne paraît donc pas être une de ces innombrables substances albuminoïdes mal définies que la bactériologie enregistre tous les jours; je m'étais entouré des plus grandes précautions pour éviter ou atténuer leur altération.

J'ai été plus heureux dans la recherche des ptomaines, et dans le groupe des bases précipitant par l'acétate de cuivre à froid (Armand Gautier) j'ai pu séparer, après quelques tâtonnements et purifications successives, quelques décigrammes d'une base bien cristallisée, toujours identique à elle-même et répondant à la formule $C^{16}H^{32}Az^2O^4$.

| | | |
|------------------------------|-------------------------|--------------------|
| I | Substance employée..... | 0,1164 |
| | CO ² | 0,2662 |
| | H ² O..... | 0,0801 |
| II | Substance employée..... | 0,1241 |
| | Volume d'azote..... | 9 ^{cc} ,3 |
| | Température..... | 13° |
| | Hauteur..... | 772 ^{mm} |
| Théorie | | |
| pour $C^{16}H^{32}Az^2O^4$. | | |
| | (1). | (2). |
| C..... | 62.37 | » 62.54 |
| H..... | 7.65 | » 7.49 |
| Az..... | » | 8.96 9.12 |
| O..... | » (par diff.) 21.02 | 20.84 |
| | | 99.99 |

Cette base est inodore, amère, légèrement acide à la phthaléine, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool; son chlorhydrate est très soluble et cristallise en grandes aiguilles; le chloroplatinate et le chloraurate sont cristallisables (le dernier avec une légère réduction). Pouvoir rotatoire spécifique, $(\alpha)_D = +3^\circ$ dans l'eau.

Ses sels précipitent par le phosphomolybdate de sodium en solution acide, par l'acide picrique, le bichloruré de mercure; pas de précipité avec le tannin.

La trop petite quantité de substance ne m'a pas permis d'en ébaucher la constitution.

Mélangée aux aliments d'un cobaye, elle provoque de la diarrhée; cependant 5 centigrammes du chlorhydrate, injectés (après dissolution dans 1^{re} d'eau stérilisée) dans la veine de l'oreille d'un lapin moyen n'ont pas occasionné de troubles appréciables.

Les autres groupes de bases créées par M. Armand Gautier ne m'ont fourni que des résidus insignifiants et d'où je n'ai pu retirer aucun produit pur; toutefois, dans le groupe des bases ne précipitant pas par l'acétate de cuivre, j'ai pu constater la formation de petites quantités de pyrrol par distillation avec de la baryte.

À ma connaissance, c'est la première fois que l'on présente l'analyse d'une ptomaine extraite de fromages avariés. Brieger (1) a bien trouvé de la neuridine et de la triméthylamine dans la putréfaction des fromages mous, mais dans des conditions de fermentation fort différentes de celles qui se réalisent dans la maturation anaérobie des fromages. Je n'ai pu retrouver que le dernier de ces corps, la neuridine disparaissant, en effet, après quelques jours de fermentation putride. Vaughan (2) a également indiqué sommairement, sous le nom de *tyrotozarine*, un principe cristallisable, non analysé, à odeur de fromage, et qui provenait de fromages toxiques. Ch. Girard (3) cite aussi quelques cas d'empoisonnement occasionnés par des fromages aux États-Unis en attribuant l'intoxication à des ptomaines. Il est bon aussi de rappeler que ces bases sont le produit de la vie de différents microbes du genre *vibrio* et parmi lesquels on a déjà reconnu le bacille de Denecke (4) extrait d'un vieux fromage et que M. Metchnikoff a retrouvé, dans le fromage de Brie, associé à d'autres vibrios plus énergiques encore (5). L'action toxique produite par l'ingestion de certains fromages semble donc être due à la fois aux principes toxiques éliminés par les microbes et à ces microbes eux-mêmes.

Je dois ajouter que deux essais faits sur des fromages de même espèce et de différents âges, par les mêmes procédés, ne m'ont donné aucun résultat se rapprochant de celui que je décris.

(Travail du Laboratoire de Microbiologie de l'Université de Coimbra (Portugal).)

(1) *Buchner, Microbes et ptomaines*, p. 75.

(2) *Vaughan, Zeltisch. phys. Chem.*, t. 22, p. 146.

(3) *Documents sur les épidémies (fromages)*.

(4) *Deutsche med. Wochens.*, 1885.

(5) *Bulletin de l'Institut Pasteur*, juillet 1895.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 50. — Nouvel appareil à distillations fractionnées;
par M. Eugène VARENNE.

L'appareil que j'ai l'honneur de présenter à la Société chimique diffère des appareils employés jusqu'ici, en ce qu'il se compose

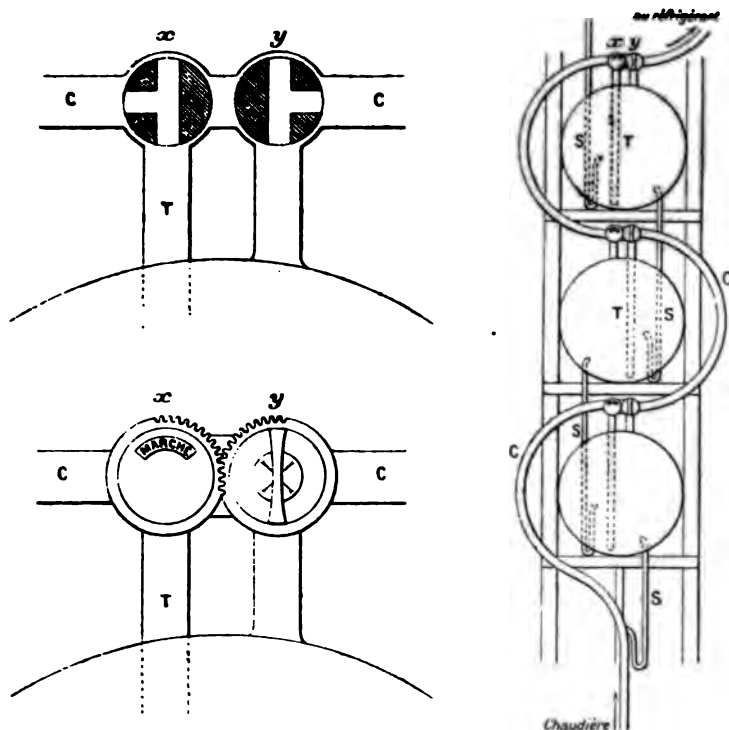


Fig. 1.

d'une colonne formée d'éléments tout à fait séparés les uns des autres et ne communiquant entre eux que par deux tubes : l'un amenant la vapeur, l'autre écoulant l'excès du liquide condensé.

Mélangée aux aliments d'un cobaye, elle provoque de la diarrhée; cependant 5 centigrammes du chlorhydrate, injectés (après dissolution dans 1^{re} d'eau stérilisée) dans la veine de l'oreille d'un lapin moyen n'ont pas occasionné de troubles appréciables.

Les autres groupes de bases créées par M. Armand Gautier ne m'ont fourni que des résidus insignifiants et d'où je n'ai pu retirer aucun produit pur; toutefois, dans le groupe des bases ne précipitant pas par l'acétate de cuivre, j'ai pu constater la formation de petites quantités de pyrrol par distillation avec de la baryte.

A ma connaissance, c'est la première fois que l'on présente l'analyse d'une ptomaïne extraite de fromages avariés. Brieger (1) a bien trouvé de la neuridine et de la triméthylamine dans la putréfaction des fromages mous, mais dans des conditions de fermentation fort différentes de celles qui se réalisent dans la maturation anaérobie des fromages. Je n'ai pu retrouver que le dernier de ces corps, la neuridine disparaissant, en effet, après quelques jours de fermentation putride. Vaughan (2) a également indiqué sommairement, sous le nom de *tyrotoxine*, un principe cristallisable, non analysé, à odeur de fromage, et qui provenait de fromages toxiques. Ch. Girard (3) cite aussi quelques cas d'empoisonnement occasionnés par des fromages aux États-Unis en attribuant l'intoxication à des ptomaïnes. Il est bon aussi de rappeler que ces bases sont le produit de la vie de différents microbes du genre vibrion et parmi lesquels on a déjà reconnu le bacille de Denecke (4) extrait d'un vieux fromage et que M. Metchnikoff a retrouvé, dans le fromage de Brie, associé à d'autres vibrions plus énergiques encore (5). L'action toxique produite par l'ingestion de certains fromages semble donc être due à la fois aux principes toxiques éliminés par les microbes et à ces microbes eux-mêmes.

Je dois ajouter que deux essais faits sur des fromages de même espèce et de différents âges, par les mêmes procédés, ne m'ont donné aucun alcaloïde se rapprochant de celui que je décris.

(Travail du Laboratoire de Microbiologie de l'Université de Coïmbra (Portugal).)

(1) BRIEGER, *Microbes et ptomaïnes*, p. 79.

(2) VAUGHAN, *Zeitsch. phys. Chem.*, t. 10, p. 146.

(3) *Documents sur les falsifications (fromages)*.

(4) *Deutsche med. Wochens.*, 1885.

(5) *Annales de l'Institut Pasteur*, juillet 1893.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 50. — Nouvel appareil à distillations fractionnées;
par M. Eugène VARENNE.

L'appareil que j'ai l'honneur de présenter à la Société chimique diffère des appareils employés jusqu'ici, en ce qu'il se compose

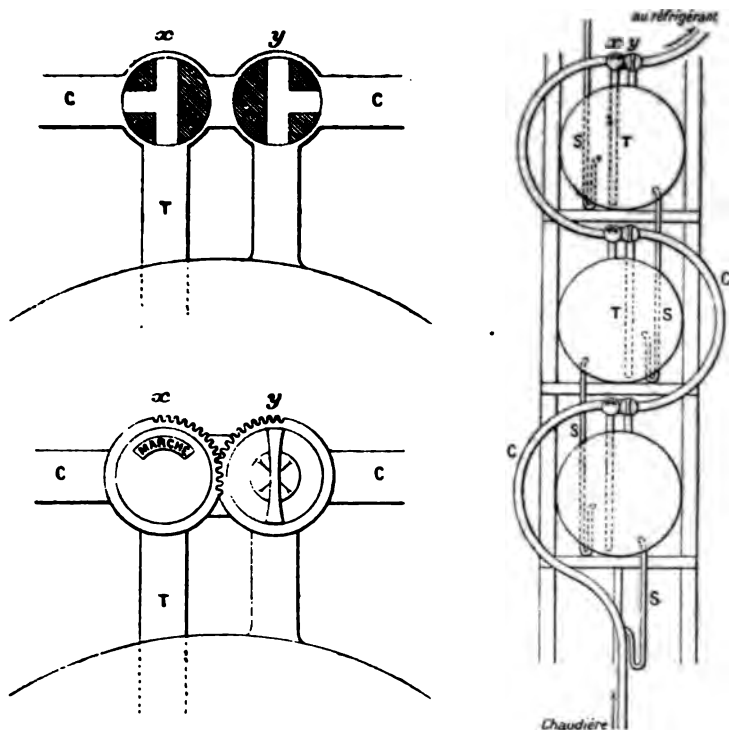


Fig. 1.

d'une colonne formée d'éléments tout à fait séparés les uns des autres et ne communiquant entre eux que par deux tubes : l'un amenant la vapeur, l'autre écoulant l'excès du liquide condensé.

La figure ci-jointe explique suffisamment l'appareil (*fig. 1*).

Cet appareil se construit facilement par tronçons de trois éléments ou même d'un seul élément qu'on peut, suivant les besoins, superposer les uns aux autres, selon la nature des liquides à fractionner.

J'ai fait avec cet appareil un grand nombre d'essais sur des mélanges divers; je n'insisterai, dans cette note, que sur son application à la rectification de l'alcool. Sous ce dernier rapport, cet appareil semble particulièrement avantageux, car, quelque faible que soit le titre des flegmes, on obtient toujours un alcool à titre élevé.

Voici les résultats de quelques expériences :

I. — 17 centimètres cubes d'alcool (comptés à 100° Gay-Lussac) sont dilués dans l'eau distillée, de manière que la masse ne pèse plus que 2° d'alcool. La distillation commence à 78°,8 et les 10 premiers centimètres cubes d'alcool distillé donnent 97°,5 à l'alcoomètre. Après le passage du 18° centimètre cube, le thermomètre monte rapidement à 100°. Les 17 centimètres cubes d'alcool absolu ont passé dans un volume total de 21 centimètres cubes de liquide, soit 80,95 0/0.

II. — 500 centimètres cubes de flegmes à 5° sont introduits dans la chaudière. La température est à 78°,8 au commencement de la distillation et reste constante jusqu'à ce qu'il ait distillé 24 centimètres cubes d'alcool à 98°,7, puis le thermomètre monte rapidement à 100°.

Les 25 centimètres cubes d'alcool à 100° existant dans la chaudière sont passés dans un volume total de 30 centimètres cubes, soit 83,30 0/0.

III. — 28 centimètres cubes d'alcool (pris à 100°) sont passés de manière à les ramener à 6° centésimaux. La distillation commence à 78°,8 et l'alcool pèse 98°,5. La température reste constante jus-

qu'à ce qu'il soit passé 24 centimètres cubes d'alcool. A ce moment le titre alcoolique du liquide de la chaudière était de 1°,2; le thermomètre a monté de 79°,5 à 80°,5 pendant la distillation de l'alcool restant, soit 3°,5, et le thermomètre est aussitôt monté à 100°.

Les 28 centimètres cubes d'alcool pur sont passés dans un volume total de 33 centimètres cubes de liquide, soit 84,80 0/0.

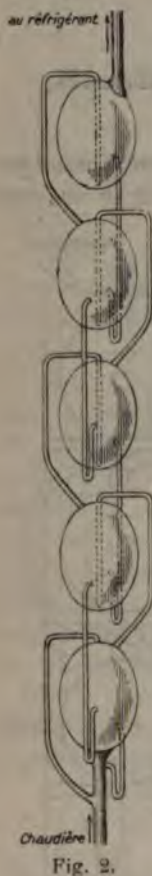


Fig. 2.

VARENNE. — APPAREIL A DISTILLATIONS FRACTIONNÉES. 291

IV. — 125 centimètres cubes d'alcool (pris à 100°), ramenés au titre de 25°, commencent à distiller à 78°,7, et cette température se maintient jusqu'à ce qu'il soit passé 122°,5 d'alcool marquant 98°,8. A ce moment, le thermomètre monte rapidement à 100°.

Les 125 centimètres cubes d'alcool à 200° sont passés dans un volume total de 132 centimètres cubes, soit 94,70 0/0.

La table suivante indique les résultats comparatifs obtenus avec un appareil Le Bel-Henninger à 15 plateaux et un appareil Varenne à six boules :

I. — *Appareil Le Bel-Henninger*, à 15 boules.

| Titre des flegmes. | Titre maximum obtenu. | Volume. | Coefficient. |
|--------------------|-----------------------|---------|--------------|
| 5°5 | 88° | 9 | 1.82 |
| 10,5 | 92 | 19 | 1.80 |
| 21 | 93 | 31 | 1.50 |
| 21 | 92,8 | 33 | 1.56 |
| 40 | 95 | 49 | 1.20 |
| Moyennes..... | 92,16 | | 1.576 (1) |

II. — *Appareil E. Varenne*, à 6 boules.

| Titre des flegmes. | Titre maximum obtenu. | Volume. | Coefficient. |
|--------------------|-----------------------|---------|--------------|
| 7°8 | 97° | 9 | 1.15 |
| 11 | 97 | 12,8 | 1.15 |
| 12 | 97,5 | 13,1 | 1.09 |
| 23,6 | 97,6 | 24 | 1.06 |
| 30 | 98,2 | 31,2 | 1.04 |
| 30 | 98 | 31,6 | 1.05 |
| 40 | 98 | 43 | 1.06 |
| 61 | 98,2 | 65,2 | 1.06 |
| Moyennes..... | 97,7 | | 1.083 |

Si l'on compare entre eux les divers coefficients des différentes colonnes distillatoires, on trouve :

| | |
|----------------------------|-------|
| Appareil Savalle..... | 1.580 |
| — Le Bel-Henninger..... | 1.560 |
| — Claudon-Morin..... | 1.530 |
| — E. Varenne..... | 1.083 |
| Coefficient théorique..... | 1.025 |

L'appareil E. Varenne semble donc se rapprocher le plus du coefficient théorique.

(1) Ce chiffre semble trop élevé, d'autres expériences ont donné une moyenne de 1.561.

Si, maintenant, nous comparons les *qualités* d'alcool obtenu, en partant des mêmes flegmes, avec l'appareil Le Bel-Henninger et l'appareil E. Varenne, nous trouvons les résultats suivants :

Coefficients de rendement utile en alcool, type mettant :

| | Appareil
Le Bel-Henninger. | Appar. Varenne
petit modèle. | Appar. Varenne
grand modèle. |
|--|-------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 1 ^o Plus de 10 minutes à décolorer
le permanganate de potasse .. | 40/100 | 60/100 | 80/100 |
| 2 ^o Plus de 15 minutes..... | 0 | 30/100 | 50/100 |
| 3 ^o Plus de 20 minutes..... | 0 | 25/100 | 35/100 |

Il est à remarquer que le rendement de l'appareil augmente avec ses dimensions, c'est d'ailleurs un fait connu depuis longtemps pour les appareils industriels.

Partant de ces données, j'ai établi un appareil industriel (1) dont le dessin est page 290 (*fig. 2*).

Il présente sur les grandes colonnes l'avantage d'être beaucoup moins coûteux et moins volumineux. De plus, si un des éléments est hors d'usage pour une raison quelconque, on peut le retirer du service *sans arrêter l'appareil*; il suffit pour cela de manœuvrer les robinets à trois voies dans un sens indiqué. On voit aisément que par la manœuvre d'un seul robinet, on peut mettre en service ou hors de service un ou plusieurs éléments sans arrêter l'ensemble. Par suite, le nettoyage est très facile et la possibilité qu'on a de supprimer ou rajouter à volonté un nombre quelconque d'éléments permet de réaliser une économie notable de combustible.

**N^o 51. — Essais de dédoublement des corps non saturés;
par M. A. LE BEL.**

La plupart des recherches expérimentales auxquelles a donné lieu la chimie dans l'espace ont eu pour but le dédoublement de corps saturés renfermant un carbone asymétrique. Sur les corps non saturés, il n'a été fait, à ma connaissance, aucune tentative de dédoublement, mais on a admis qu'ils sont incapables de manifester le pouvoir rotatoire par la raison que ceux qui se rencontrent dans les êtres vivants sont inactifs; cette raison serait bonne, en effet, si ces corps étaient plus nombreux; il y avait donc là une lacune expérimentale qu'il était utile de combler. J'étais de plus amené à faire cette recherche par un autre ordre de considérations : chaque

(1) Brevets du 3 novembre 1892.

fois qu'on étudie la forme cristalline d'une série organique, à partir d'un terme suffisamment élevé, on voit un changement profond s'opérer, et le cristal change de système; c'est ce que j'ai pu constater une fois de plus sur les chloroplatinates de diamines. Or le changement observé sur le cristal peut assurément n'être dû qu'à un groupement des molécules chimiques, différant de celui qu'elles avaient dans les termes inférieurs de la série, mais il est tout aussi bien possible qu'il soit dû à une altération fondamentale de la molécule chimique elle-même.

L'éthylène, auquel on attribue en stéréochimie une forme plane et rectangulaire, me semblait particulièrement apte à changer de forme, lorsque les atomes d'hydrogène qui occupent les sommets du rectangle sont remplacés par des radicaux d'un volume suffisamment grand, et ce changement de forme devait se traduire par un gauchissement du rectangle, c'est-à-dire par l'apparition du pouvoir rotatoire; j'ai donc institué une série d'expériences préalables sur des dérivés de plus en plus compliqués de l'éthylène, dont voici les résultats :

L'alcool allylique et l' α -crotonate d'ammoniaque (l'acide était tiré de l'acide β -oxybutyrique) n'ont fourni aucun corps actif après la culture. Ces corps avaient été séparés par distillation des liquides de culture, ce qui n'a pu se faire pour les corps suivants.

Les acides maléique et fumarique n'ont fourni que des liquides si faiblement actifs qu'il restait un certain doute sur l'expérience; par contre, l'acide mésaconique donnant par les moisissures un liquide dextrogyre et l'acide citraconique un liquide fortement lévogyre (1), le pouvoir rotatoire semblait donc se produire à ce moment; il y avait lieu d'examiner les choses de près et de chercher à isoler le corps actif.

Mes premières cultures en grand furent faites sur 400 grammes

(1) Les cultures de bactéries peuvent se faire sur des solutions plus concentrées à condition de saturer par de l'ammoniaque, mais j'ai rencontré une difficulté inattendue : sur des cultures aussi énormes, on ne peut songer à opérer à l'abri des germes aériens; or, à un moment donné elles ont été envahies par une espèce nouvelle qui fournissait du citraconate dextrogyre et du mésaconate lévogyre. Ceci confirmait un fait observé déjà par M. Lewkowsitch sur certaines moisissures, à savoir que tous les organismes n'agissent pas dans le même sens comme il paraissait résulter des premières expériences de M. Pasteur et des miennes. J'ai aussi obtenu le propylèneglycol dextrogyre par cette bactérie, mais comme elle ne domine pas toujours franchement sur les autres espèces, j'ai préféré revenir aux moisissures qui, sur l'acide citraconique, agissent toujours dans le même sens; j'évitais aussi par là l'odeur pénible des cultures de bactéries.

d'acide citraconique dissous dans 200 litres d'eau environ; on arrêta l'opération lorsque l'acidité déterminée par l'eau de chaux avait diminué de moitié à peu près, en tenant compte de l'eau évaporée spontanément et qu'il est inutile de remplacer si la concentration ne devient pas supérieure à 2 p. 1000.

On a concentré sans saturer, d'abord à feu nu, ensuite dans le vide, et transformé l'acide restant en citraconate de méthyle par l'alcool méthylique et l'acide chlorhydrique. L'éther obtenu ainsi avait la composition du citraconate de méthyle, mais le pouvoir paraissait augmenter dans les parties supérieures qui marquaient environ -4° pour 10 centimètres. Cette circonstance indiquait, contrairement à l'analyse, que le pouvoir était dû à une matière étrangère; néanmoins je n'ai pas cru pouvoir conclure, sur des indications aussi faibles et de plus contradictoires.

Une nouvelle culture de 1,400 grammes d'acide dans 700 litres fut entreprise et menée comme la précédente. Avant d'être concentrées, les liqueurs furent saturées de carbonate d'ammoniaque, filtrées et additionnées d'un excès de baryte, ce qui avait pour effet non seulement de chasser l'ammoniaque, mais de précipiter à la fin une grande portion de citraconate inactif. Cette précipitation a été d'une grande utilité pour la séparation ultérieure du corps actif. On a éliminé la baryte par l'acide sulfurique et préparé le citraconate de méthyle comme précédemment. Rectifié dans le vide, il passait de 105° à 140° , les dernières parties avaient le pouvoir le plus considérable, -10° pour 10 centimètres, elles ont fourni à l'analyse les chiffres suivants :

| | |
|--------|------|
| C..... | 48.1 |
| H..... | 6.5 |

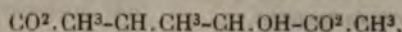
Le citraconate de méthyle exige :

| | |
|--------|------|
| C..... | 53.1 |
| H..... | 6.3 |

et son hydrate, le méthylmalate de méthyle :

| | |
|--------|------|
| C..... | 47.7 |
| H..... | 6.8 |

L'acide citraconique avait donc fixé une molécule d'eau et l'éther analysé doit avoir la formule :



corps saturé doué du pouvoir rotatoire en raison des carbones asymétriques qu'il renferme. On pourrait admettre que l'oxyhydrile se fixe à côté du méthyle, mais alors il n'y aurait qu'un seul carbone asymétrique et on ne comprendrait plus que les acides citraconique et mésaconique produisissent des pouvoirs rotatoires de sens inverse ; au contraire, avec la formule ci-dessus qui indique deux carbones asymétriques, on peut prévoir la formation de deux isomères. Elle est même forcée, si les choses se passent comme dans l'oxydation des acides maléique et fumarique qui donnent, par un mécanisme absolument analogue, deux stéréoisomères : les acides racémique et tartrique indédoublable.

Enfin on a analysé les premières portions très abondantes et qui, malgré des fractionnements dans le vide répétés tournaient encore de $-3^{\circ},6$ pour 10 centimètres, on a trouvé : $C=51.2$ et $H=6.4$, ce qui correspond bien à un mélange de citraconate, de méthyle et de méthylmalate, comme l'indiquait le pouvoir observé.

Si l'on possédait des dérivés de l'éthylène provenant de la substitution de radicaux notablement plus élevés, il y aurait lieu de renouveler cette tentative de dédoublement en renonçant toutefois à la méthode des cultures qui est faussée par le phénomène de la fixation d'eau que j'ai constaté. Par contre, on peut conclure de cette recherche que les premiers dérivés de l'éthylène ont réellement la forme plane qu'on leur avait attribuée.

N° 52. — Préparation du nitroso-propionate (*nitroso-propanoate*) d'éthyle ; par M. G. LEPERCQ.

Dans une note précédente, j'ai indiqué la formation de l' α -nitroso-propionate d'éthyle dans la réaction au bain-marie et à reflux d'une solution alcoolique de bromo-propionate d'éthyle sur le nitrite de sodium. Le rendement était médiocre et ne s'élevait guère qu'à 8 0/0 du poids de l'éther bromé. En modifiant les conditions de l'expérience on peut transformer ce mode de formation de l'éther nitroso-propionique en un procédé de préparation facile et donnant d'excellents résultats. Il suffit pour cela d'additionner l'éther bromo-propionique d'une solution aqueuse de nitrite et d'une quantité d'alcool telle que le tout fasse un mélange homogène : 100 grammes de bromo-propionate d'éthyle sont additionnés de 300 grammes d'alcool et de 100 grammes de nitrite de sodium dissous dans 300 grammes d'eau. L'éther reste dissous : du reste, s'il s'en sépa-

rait une petite quantité, elle disparaîtrait au bout de quelques heures. Le mélange est abandonné dix jours à la température du laboratoire : le produit est alors versé dans une grande cuvette à photographie et abandonné à l'évaporation spontanée : de magnifiques aiguilles brillantes ne tardent pas à se séparer ; on laisse la matière se dessécher complètement, ce qui se fait en trois ou quatre jours, on épuise la matière solide trois fois à l'éther, en employant en tout 400 centimètres cubes environ de dissolvant : la solution étherée est abandonnée, dans une capsule tarée, à l'air libre puis, après évaporation de la majeure partie de l'éther, dans une étuve jusqu'à ce que la capsule ne diminue plus de poids. Il reste alors 44 grammes de nitroso-propionate pour les 100 grammes d'éther bromé mis en réaction. Le rendement théorique serait de 72 grammes.

Le produit est à peine jaunâtre. Pour l'obtenir en beaux cristaux on le redissout dans trois fois son poids d'alcool, on ajoute un volume d'eau double de celui de l'alcool employé et on abandonne à l'évaporation spontanée ; l'éther nitrosé se sépare bientôt en longues aiguilles brillantes, légères et d'un blanc éclatant. Le dosage de l'azote a, du reste, montré qu'il n'y avait point d'erreur sur la nature du produit

| | Trouvé. | Calculé. |
|--------------|---------|----------|
| Az 0/0 | 10.9 | 10.7 |

Dans cette préparation, il est bon d'attendre une dizaine de jours avant d'abandonner le produit à l'évaporation : après quatre jours seulement on voit se séparer pas mal de gouttelettes huileuses d'éther bromo-propionique d'odeur caractéristique désagréable et on n'obtient que 36 grammes de produit pour 100 grammes d'éther employé. On peut aussi mélanger 90 grammes d'éther bromé, 70 grammes de nitrite dissous dans 100 grammes d'eau et 200 grammes d'alcool, puis chauffer une heure à reflux. La petite quantité d'éther demeuré indissous a disparu alors, mais le produit est plus jaune et ne pèse que 31 grammes.

Cette modification des conditions d'expérience quintuple donc le rendement en éther nitrosé ; elle a de plus l'avantage de s'appliquer aux acides gras supérieurs à l'acide propionique ; appliquée aux bromo-butyrate d'éthyle et de méthyle, au bromo-iso-butyrate de méthyle, au bromo-valérate d'éthyle, elle donne des produits cristallisés d'aspect analogue à celui du nitrosopropionate d'éthyle. Je les étudie actuellement et j'espère donner prochainement leur composition et leurs propriétés principales.

N° 53. — Réaction du bromo-propionate (*bromo-propionate*) de méthyle sur le nitrite de sodium; par M. G. LEPERCQ.

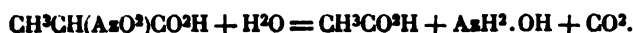
Le bromo-propionate de méthyle se prépare très facilement par le procédé que j'ai indiqué (*Bulletin* 1892) pour l'éther éthylique correspondant : 525 grammes d'acide propionique, 1,280 grammes de brome, 10 grammes de soufre lavé sont chauffés doucement au bain de sable; au bout de quatre heures le liquide est décoloré; on y ajoute 336 grammes de méthylène pur du commerce, 75 grammes d'acide sulfurique et on chauffe doucement au bain de sable. Le produit se sépare tout de suite en deux couches; on chauffe encore pendant deux heures, à reflux, puis on verse dans une grande masse d'eau; en décantant, on retire 1,063 grammes d'éther brut (théorie 1,169); on le rectifie avec un tube Lebel à quatre boules et on retire du premier coup 513 grammes de bromo-propionate de méthyle passant entre 145 et 150°. On en retire encore une assez grande quantité en fractionnant plusieurs fois les produits qui passent en dessous et au-dessus. C'est un liquide incolore, de densité 1,500 à 15°.

L'éther est mélangé de son poids d'alcool méthylique et chauffé doucement au bain-marie avec deux molécules de nitrite de sodium. Il se produit tout de suite un dégagement gazeux abondant (CO^2 . Az. Az²O). La réaction semble marcher plus rapidement qu'avec l'éther éthylique et après deux heures le liquide est déjà rouge franc : on continue à chauffer jusqu'à ce qu'il devienne rouge foncé, puis on le verse dans une grande quantité d'eau. Il se précipite alors une huile lourde, jaunâtre, qui reste parfois assez longtemps surfondue. L'agitation détermine sa prise en masse saccharoïde. Le rendement est peu considérable : 10 grammes environ pour 167 grammes (une molécule) d'éther bromé, si on pousse la réaction à fond.

Il est préférable de prélever de temps à autre une petite quantité de liquide et de s'arrêter quand la goutte huileuse précipitée par addition d'eau se solidifie par agitation : on obtient alors 25 grammes environ de produit. Celui-ci essoré est recristallisé dans du méthylène bouillant; par refroidissement, il se sépare en majeure partie sous forme de couche huileuse, restant parfois assez longtemps en surfusion; elle finit par se prendre en masse brillante d'un blanc éclatant et d'aspect saccharoïde. L'évaporation lente donne des cristaux assez nets pour être déterminés. Ce sont des prismes clinorhombiques aplatis. La face μ , très large, est géné-

La solution de ce sel colore, du reste, en rouge le perchlorure de fer. On arrive au même résultat en le transformant en sel d'argent.

Ces faits s'expliquent facilement si on admet que l'éther dinitroso-dilactique fixe d'abord de l'eau pour se dédoubler en deux molécules de nitro-propionate qui se saponifient ensuite. Puis l'acide nitro-propionique instable se décompose en acide carbonique, hydroxylamine et acide acétique



Le liquide aqueux d'où s'est précipité l'éther dinitroso-dilactique s'est coloré en jaune; en l'agitant avec de l'éther puis en abandonnant celui-ci à l'évaporation spontanée, on voit se déposer de petites aiguilles d'éclat soyeux qui rappellent, à s'y méprendre, le nitroso-propionate d'éthyle. A l'analyse elles présentent, en effet, la composition du nitroso-propionate de méthyle

| | Trouvé | | Calculé
pour $\text{C}^4\text{H}^7\text{AsO}^2$. |
|---------|--------|------|--|
| | I. | II. | |
| C..... | 41.4 | 40.9 | 41.0 |
| H..... | 6.8 | 6.2 | 6.0 |
| As..... | 11.8 | • | 11.9 |

Ce corps qui ne semble pas avoir encore été décrit fond à 69°. Il présente toutes les réactions de l'éther éthylique et comme lui se laisse facilement saponifier. Dissous dans la soude alcoolique, il donne par l'azotate d'argent, après neutralisation par l'acide azotique étendu en léger excès, un précipité blanc qui est bien le nitroso-propionate d'argent

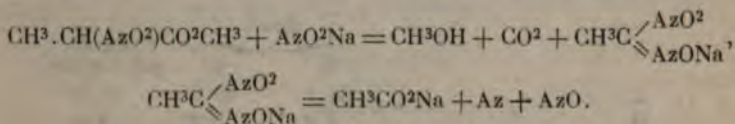
| | Trouvé. | Calculé
pour $\text{C}^4\text{H}^7\text{AsO}^2$. |
|-------------|---------|--|
| | | |
| Ag O/O..... | 51.2 | 51.3 |

La proportion de nitroso-propionate de méthyle formé est minime, 2 à 3 0/0 du poids d'éther bromo-propionique employé. Le liquide jaune d'où il a été retiré renferme encore un sel jaune peu stable, vraisemblablement l'éthylnitrolate de sodium; acidulant, en effet, par l'acide sulfurique étendu, épuisant par l'éther et abandonnant à l'évaporation, on obtient un résidu semi-cristallisé qui, par les alcalis, donne la coloration rouge-orangé caractéristique des acides nitroliques. Le liquide aqueux contient enfin de l'acétate de sodium. Si on en précipite le bromure de sodium dissous par le nitrate de plomb, puis si on y ajoute, après filtration, une solution de nitrate d'argent, on obtient un précipité qui, re-

cristallisé dans l'eau chaude, présente l'aspect d'écaillés brillantes caractéristique de l'acétate d'argent

| | Trouvé. | Calculé
pour $\text{CH}^3\text{CO}^2\text{Ag}$. |
|-------------|---------|---|
| Ag 0/0..... | 64.8 | 64.6 |

En résumé, le bromo-propionate de méthyle réagissant sur le nitrite de sodium donne d'abord de l'éther nitro-propionique. Une partie de celui-ci se transforme en éther dinitroso-dilactique, par élimination d'eau entre deux molécules, une autre portion passe à l'état de nitroso-propionate de méthyle. La majeure partie se décompose au contact de l'excès de nitrite alcalin en donnant de l'acide carbonique et du nitrolate dont la formation explique la coloration jaune puis rouge du produit. Le nitrolate se décompose du reste partiellement en acétate et en un mélange d'azote et de bioxyde d'azote, donnant ainsi avec l'acide carbonique signalé plus haut, le dégagement gazeux qui accompagne la réaction



On voit donc aussi qu'on obtiendra d'autant moins d'éther dinitroso-dilactique qu'on aura poussé davantage la réaction, jusqu'à coloration rouge intense du liquide et jusqu'à cessation presque complète du dégagement gazeux.

N° 54. — Préparation de l'aldéhyde valérianique;
par **MM. L. BOUVEAULT** et **L. ROUSSET**.

Parmi les aldéhydes de la série grasse, l'industrie en fournit une seule à un prix abordable, c'est l'aldéhyde ordinaire. Etant donné le peu de valeur de l'alcool amylique et du bichromate de potassium, on s'explique difficilement le prix très élevé de l'aldéhyde correspondante.

Nous avons préparé de l'aldéhyde valérique en suivant la méthode indiquée dans le dictionnaire de Würtz et dans le livre de Beilstein, méthode qui consiste à faire tomber de l'alcool amylique dans le mélange sulfochromique chauffé au bain-marie. Nous avons constaté que le rendement était très mauvais et que l'aldéhyde obtenue était souillée d'une quantité bien supérieure en poids de produits bouillant plus bas, formés principalement d'aldéhyde iso-

butyrique et d'acétone ordinaire, et cela quoique l'alcool amylique soumis à l'oxydation fut très pur.

La séparation de l'aldéhyde cherchée des produits qui l'accompagnent est possible au moyen de la distillation fractionnée, mais elle est des plus pénibles.

Nous avons modifié le procédé indiqué par les auteurs et nous avons pu nous procurer de grandes quantités d'aldéhyde valérianique avec un rendement de 60 0/0 de l'alcool employé en aldéhyde pure.

Quand on fait tomber l'alcool amylique dans le mélange chromique, chaque goutte d'alcool se trouve au contact d'un grand excès d'oxydant, aussi l'aldéhyde formée se trouve-t-elle pour la plus grande part transformée aussitôt en produits d'oxydation plus avancée. On évite cet inconvénient en faisant tomber le mélange oxydant dans l'alcool, comme l'a déjà fait Fossek pour préparer l'aldéhyde isobutylique.

Dans un grand ballon de 6 à 7 litres, muni d'un bouchon à deux trous, l'un traversé par un tube à brome, le second par le tube de plomb d'un réfrigérant, on introduit 1 kilogramme d'alcool amylique. On chauffe le ballon au bain-marie, en le faisant plonger dans l'eau bouillante et on y introduit au moyen du tube à brome et par petites portions un mélange oxydant composé de

| | |
|---------------------------------|--------------------|
| Bichromate de sodium..... | 1100 ^{gr} |
| Acide sulfurique concentré..... | 900 |
| Eau..... | 2250 |

Le contenu du ballon entre aussitôt en ébullition et l'aldéhyde distille. On règle la vitesse de l'introduction du mélange oxydant sur celle de la distillation de l'aldéhyde. L'opération dure environ une heure et il distille un litre et demi de liquide contenant à peu près un demi-litre d'eau que l'on jette. Le liquide huileux, mélangé à parties à peu près égales d'aldéhyde et d'alcool, est soumis directement à la distillation fractionnée ou mieux séché, au préalable, à l'aide d'acétate de sodium fondu, pulvérisé, qui enlève la plus grande partie de l'eau dissoute.

Il passe au début, au-dessous de 90°, un mélange d'eau et d'aldéhyde dont on sépare l'eau par décantation, puis de 90 à 100° passe de l'aldéhyde presque pure, on recueille également la portion 100-110°, peu abondante, pour la distiller une seconde fois. Le résidu est de l'alcool amylique qui peut être oxydé à nouveau.

On fait passer dans le ballon contenant le mélange oxydant un courant de vapeur d'eau qui entraîne une couche huileuse d'une centaine de grammes, mélange à parties égales d'alcool amylique et de valérienate d'amylo. Quand on en a une certaine quantité on la distille pour en extraire l'alcool amylique qui sera de nouveau soumis à l'oxydation.

On peut faire aisément quatre opérations de ce genre dans une journée. Pendant qu'un opérateur introduit le mélange oxydant, un autre rectifie le mélange d'aldéhyde et d'alcool.

Nous avons ainsi traité 10 kilogrammes d'alcool amylique qui nous ont fourni un peu plus de 5 kilogrammes d'aldéhyde brute, et presque autant d'alcool qui a été oxydé une seconde fois et a fourni une nouvelle quantité d'aldéhyde brute.

Le tout a été rectifié une seconde fois. Nous avons obtenu ainsi 5 kilogrammes d'aldéhyde pure, passant de 90 à 95° et contenant seulement une peu d'eau. Nous avons retrouvé environ 1,500 grammes d'alcool amylique, ce qui fait un rendement de 60 0/0 environ.

Les portions entraînées par la vapeur d'eau, soumises à la rectification se sont dédoublées très nettement en alcool amylique et valérienate d'amylo, bouillant à 189° dont nous avons obtenu environ 800 grammes.

L'aldéhyde valérianique et cette petite quantité de valérienate d'amylo sont les seuls produits volatils de la réaction. Il reste dans le ballon, à chaque opération, une centaine de grammes d'une résine que nous n'avons pas examinée.

Nous avons dit que l'aldéhyde que nous avons obtenue contient un peu d'eau qui, en général, ne gêne pas. On peut très aisément se procurer de l'aldéhyde absolument sèche en la mélangeant à un dixième de son poids d'anhydride acétique et la soumettant à la distillation fractionnée.

Ce procédé de dessiccation a été employé avec succès par nous pour sécher des aldéhydes et des acétones; l'un de nous l'a employé également pour dessécher de l'essence de térébenthine, si difficile à obtenir exempte d'eau. Il suffit que le point d'ébullition du corps à dessécher diffère suffisamment de ceux de l'anhydride acétique et de l'acide acétique qui prend naissance.

On obtient ainsi une déshydratation beaucoup plus parfaite, de plus on évite les phénomènes de polymérisation produits par les sels desséchants sur les aldéhydes.

(Faculté des sciences de Lyon, laboratoire de chimie générale.)

N° 55. — Sur le chloralose; par MM. M. HANRIOT
et Ch. RICHEL.

MM. Petit et Polonowsky viennent de publier, dans le dernier numéro du *Bulletin* (1) une note sur le chloralose au sujet de laquelle nous croyons devoir faire quelques rectifications.

Nous avons signalé déjà la solubilité des chloraloses dans la potasse, mais nous ne croyons pas qu'il s'agisse là d'une combinaison comparable aux sucates alcalins; en effet, ces dissolutions, agitées avec l'éther, leur cèdent le chloralose; celui-ci est de même soluble dans l'ammoniaque, et la solution ammoniacale, par évaporation à l'air, perd toute son ammoniaque et laisse le chloralose; enfin ce dernier ne dégage pas l'acide carbonique du carbonate de soude. Nous ne pouvons donc admettre qu'il s'agisse d'une combinaison de chloralose et d'alcali.

Le parachloralose ne réduit pas la liqueur de Fehling, même après cinq minutes d'ébullition, *quand il est pur*, contrairement à l'assertion de MM. Petit et Polonowsky. Le chloralose *pur* ne donne pas de réduction immédiate avec la liqueur de Fehling.

Nous avons signalé dans notre note au *Bulletin* (2) que la réduction a lieu quand on maintient l'ébullition, par suite de l'altération du chloralose. La rapidité de la réduction (20 à 30 secondes) observée par les auteurs cités plus haut, tient sans doute à l'existence dans le chloralose qu'ils ont employé d'une substance résineuse qui se produit en même temps et qui est fortement réductrice. Voici du reste les chiffres correspondant à cette réduction avec le chloralose pur, le parachloralose pur, le saccharose et le glucose que nous avons pris comme termes de comparaison.

Quatre ballons ont reçu chacun 20 centimètres cubes d'une même liqueur de Fehling (diluée de 3 volumes d'eau), et ont été chauffés dans un même bain-marie. On a ajouté à chacun d'eux une solution bouillante de 1 gramme de glucose, de saccharose, de chloralose ou de parachloralose (ce dernier en suspension dans l'eau, la quantité d'eau étant insuffisante pour le dissoudre).

Le ballon renfermant le glucose a précipité son oxyde de cuivre, d'un seul coup, au bout de dix secondes. Le ballon renfermant le chloralose a changé de couleur au bout de une minute trente secondes et a laissé déposer l'oxyde de cuivre au bout de quatre minutes. Celui contenant le saccharose a changé de teinte au bout

(1) *Bull. Soc. chim.* (3), t. 44, p. 125.

(2) *Bull. Soc. chim.* (3), t. 44, p. 37.

de cinq minutes et a déposé de l'oxyde de cuivre au bout de dix minutes environ. A ce moment, le ballon renfermant le parachloralose avait conservé sa teinte bleue. On voit donc que la réduction du chloralose par la potasse est loin d'être immédiate, et que nous avons raison de dire que le chloralose ne réduit pas la liqueur de Fehling avant d'avoir été décomposé par la potasse, et que le parachloralose est sans action sur elle.

Nous avons avancé, dans notre mémoire, que les acides étendus sont sans action sur le chloralose ; nous avons opéré avec de l'acide sulfurique titrant 5 et 10 grammes par litre ; voici les résultats que nous avons obtenus : 5 grammes de chloralose sont chauffés trois heures et demie avec un litre d'eau et 5 grammes SO_4H_2 . On sature l'acide par la baryte et on évapore la liqueur. Le résidu sec est formé de chloralose pur, n'ayant pas jauni et pesant 4^{gr},86.

En opérant de même avec l'acide à 10 grammes par litre, le résidu a été de 4^{gr},61 ; enfin, avec un acide à 50 grammes par litre, nous avons eu comme résidu 4^{gr},50.

Nous étions donc en droit de dire que les acides étendus sont sans action sur le chloralose.

MM. Petit et Polonowsky se sont placés dans des conditions différentes, employant un acide plus concentré, à 200 grammes par litre ; ils ont constaté, dans ces conditions, le dédoublement en chloral et glucose ; toutefois, nous signalerons qu'avec l'acide iodhydrique saturé et à une température de 120°, le chloralose, après plusieurs heures de chauffe, cristallise encore par refroidissement.

Quant à la formule proposée par MM. Petit et Polonowski, elle est, sauf la position de l'oxygène anhydridique, identique à celle que nous avons proposée et publiée (1).

Il est vrai que, dans une dernière note (2), une erreur évidente d'impression a dans l'une des quatre formules relatives au chloralose ou à ses dérivés, produit une transposition qui ne se reproduit pas dans les trois autres formules ; si les auteurs mentionnés plus haut eussent lu notre mémoire jusqu'à la fin, ou nos notes antérieures, ils se seraient convaincus de l'identité de la formule qu'ils proposent avec celle que nous avons adoptée. Nous avons fait des réserves sur la place occupée par l'oxygène anhydridique, place que nous avons fixée arbitrairement, nos expériences ne suffisant pas pour la déterminer. MM. Petit et Polonowsky n'ayant apporté

(1) C. R., t. 117, p. 736 ; Bull. Soc. chim. (3). t. 9, p. 947.

(2) Bull. Soc. chim. (3) t. 11.

aucun fait nouveau, l'incertitude sur la position de cet atome d'oxygène reste la même.

Le mécanisme de la formation du chloralose adopté par les auteurs du mémoire est également celui que nous avons proposé; il s'agit bien d'une véritable aldolisation, et Wurtz qui avait découvert et étudié l'aldolisation bien avant MM. Claisen, Kœnig et Wislicenus, avait indiqué pour l'aldéhyde un mode de formation absolument semblable, c'est-à-dire la formation d'un chlorhydrate d'aldéhyde, puis élimination d'acide chlorhydrique entre ce chlorhydrate et une deuxième molécule d'aldéhyde (1).

On ne peut, en effet, admettre qu'il y ait fixation d'eau sur le chloral à la température de la réaction qui dépasse 100°, puisque, dans ces conditions, l'hydrate de chloral est dissocié.

En résumé, le travail de vérification que MM. Petit et Polonowsky ont cru devoir entreprendre, confirme pleinement nos expériences et nos formules et apportent un fait nouveau intéressant, la décomposition du chloralose en ses constituants par l'action prolongée des acides relativement concentrés.

N° 56. — Sur les éthers tartriques tétrasubstitués;
par M. P. FREUNDLER.

J'ai déjà communiqué quelques-uns des résultats que j'ai obtenus en étudiant la série des éthers tartriques du type du diacétyl-tartrate de méthyle.

J'ai insisté plus spécialement sur l'influence que peuvent avoir les divers dissolvants organiques sur le chiffre de $[\alpha]_D$. Ce n'est pas précisément dans ce but que j'ai entrepris cette étude, mais plutôt pour vérifier sur cette série la formule du produit d'asymétrie proposée par M. Guye :

$$P = \frac{(a-b)(a-c)(a-d)(b-c)(b-d)(c-d)}{(a+b+c+d)^6}.$$

Je rappelle que a , b , c et d représentent les quatre masses qui sont rattachées aux sommets du tétraèdre de carbone.

En établissant cette formule, M. Guye a supposé que le tétraèdre restait sensiblement régulier et que les masses étaient concentrées aux sommets.

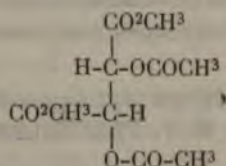
Il est évident que ce n'est là qu'une première approximation. M. Guye l'a reconnu lui-même, aussi a-t-il proposé une formule

(1) WURTZ, *Conférences de la Société chimique*, 1896, p. 7.
SOC. CHIM., 3^e SÉR., T. XI, 1894. — Mémoires.

plus compliquée dans laquelle rentrent les bras de leviers, les déformations angulaires des directions des valences. Mais ces dernières quantités ne sont connues dans les cas les plus favorables et les plus simples qu'avec une certaine approximation, aussi faut-il renoncer pour l'instant à utiliser cette formule dont la discussion n'a du reste pas encore été publiée.

Lorsqu'on substitue aux masses attachées aux sommets des masses de même nature, et qui ne sont pas constituées par de trop longues chaînes, on peut se servir de la première formule qui se prête assez bien aux vérifications; c'est du moins ce qu'a montré l'étude de diverses séries, telles que les valérates, les éthers amyliques, les glycérates et les diacétylglycérates de MM. Frankland et Mac Gregor. En particulier, on a constaté l'existence des maxima et minima prévus par la théorie.

J'ai donc cherché à appliquer cette formule à la série des éthers tartriques du type du diacétyltartrate de méthyle



en étudiant les variations que subit le pouvoir rotatoire quand on substitue au groupe méthyle les radicaux normaux ou secondaires, tels que l'éthyle, l'isopropyle, le butyle, etc., et au groupe acétyle les radicaux propionyle, isobutyryle, caproyle, etc.

Je décrirai d'abord rapidement le mode de préparation et les propriétés générales de ces éthers, dont quelques-uns ont été déjà décrits par MM. Wislicenus (*Ann. Chem. Pharm.*, t. 129, p. 175), Perkin (*Ibid.*, Suppl., t. 5, p. 274) et A. Pictet (*Thèse de Doctorat*, présentée à Genève, 1881). Ces chimistes les préparaient en chauffant en tube scellé ou simplement au réfrigérant ascendant les tartrates neutres de méthyle, éthyle, etc., avec le chlorure d'acide en quantité calculée. Cette méthode réussit très bien avec les diacétyltartrates de méthyle, éthyle et propyle qui sont solides et peuvent être purifiés par cristallisation dans l'alcool, ou encore par distillation dans le vide. Elle doit être modifiée pour les termes supérieurs de la série qui sont liquides et ne bouillent pas sans se décomposer légèrement.

Après de longs tâtonnements, je suis arrivé à préparer ces éthers à un état de pureté très satisfaisant. Comme la réaction

n'est pas complète au premier coup avec les chlorures de butyryle, valéryle, etc., si l'on se contente de chauffer au bain-marie, il est nécessaire de traiter une seconde et même une troisième fois l'éther par le chlorure d'acide.

J'ai préféré ne pas opérer en tube scellé pour ne pas avoir des produits colorés. Le procédé de M. Franchimont avec l'anhydride et le chlorure de zinc offre le même inconvénient. De plus, les anhydrides valérique et caproïque s'obtiennent difficilement avec un bon rendement.

Lorsqu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique, on laisse refroidir, on lave l'éther tartrique avec une solution saturée de bicarbonate de soude, puis avec de l'eau; on extrait le produit à l'éther, on lave la solution étherée plusieurs fois avec de l'eau distillée, on la sèche sur du chlorure de calcium et on évapore sur l'acide sulfurique dans le vide. Enfin, on termine la dessiccation en faisant barbotter un courant d'air sec arrivant par un tube capillaire dans l'éther tartrique. Le flacon qui renferme celui-ci est placé lui-même sur l'acide sulfurique, dans une cloche où on fait le vide. Le courant d'air est assez lent pour ne pas entraîner de vapeurs acides du flacon laveur.

J'ai obtenu par ce procédé des corps qui m'ont donné à l'analyse des chiffres de 0,2 à 0,5 0/0 trop faibles pour le carbone; en distillant les éthers dans le vide j'avais des différences de 1 à 2 0/0. Il en résultait que les chiffres du pouvoir rotatoire variaient d'une quantité appréciable de 0,5 à 2° suivant les cas.

J'ai également fait des dosages alcalimétriques en saponifiant l'éther par la potasse à 10 0/0 en vase clos. Mais cette saponification ne se fait qu'à 125-150°; à cette température, le verre de Bohême lui-même est attaqué, et les résultats sont approximatifs. Ainsi, j'ai chauffé 1^{gr},3881 de dipropionyle tartrate de propyle avec 15 centimètres cubes de solution de potasse à 14 0/0 et 15 centimètres cubes d'eau à 125°. L'éther n'a été décomposé complètement qu'au bout de quatre heures. La théorie exige 64,7 0/0 de potasse, j'ai obtenu le chiffre 63.8 0/0. Dans une autre expérience, où j'ai chauffé deux heures à 175°, j'ai obtenu le chiffre 65.3 0/0.

La saponification de ces éthers par l'eau bouillante est encore bien plus lente.

L'ammoniaque alcoolique les transforme à chaud en tartramide, en alcool, en amide de l'acide gras et en acide tartramique si l'on chauffe assez longtemps. Le pentachlorure de phosphore les attaque très lentement à chaud, en donnant du chlorure d'acide et de la

chlorhydrique tartrique qui se décompose elle-même en acide chlorhydrique et en éther monochlorofumarique. Mais la majeure partie de la substance reste inaltérée, même en présence d'un excès de perchlorure. La réaction est complète au bout de quelques heures lorsqu'on opère en vase clos à 125°.

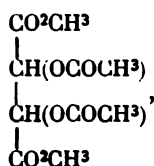
L'alcool sodé décompose les diacétyltartrates à froid en donnant de l'acétate de soude ; mais je n'ai pu isoler aucun autre produit défini : à la distillation la masse brunit en dégageant des vapeurs empyreumatiques. J'avais tenté cette réaction dans le but d'obtenir les éthers tétralcylés qui ne peuvent pas non plus être préparés en traitant les tartrates alcooliques sodés par les iodures alcooliques. Au bain-marie, tout au moins, la réaction n'a pas lieu.

Ces éthers tartriques sont solides ou liquides, plus denses que l'eau, insipides et neutres quand ils sont purs. La densité va en diminuant à mesure que les chaînes substituées sont plus longues. Quant aux points d'ébullition, ils vont en croissant. Les éthers se décomposent légèrement à la distillation, si le vide n'est pas très bon. Cela est vrai même pour les diacétyltartrates. Il semble qu'il se forme une petite quantité de dérivé trisubstitué, du moins cela concorderait avec les chiffres donnés par l'analyse et le polarimètre, et avec le fait qu'il suffit de chauffer le produit distillé avec un peu de chlorure d'acide pour l'obtenir de nouveau tout à fait pur.

Plusieurs éthers ont été cryoscopés dans le benzène et le bromure d'éthylène. Je rappelle simplement que leur molécule est simple.

Les combustions ont été faites en tube ouvert dans un courant d'oxygène. Les densités sont prises au pycnomètre vers 15-18° environ. Enfin, les pouvoirs rotatoires, qui ne varient guère avec la température, ont été mesurés sur l'éther lui-même et dans divers dissolvants. J'ai déjà mentionné l'action des corps halogénés et du benzène sur le pouvoir des dérivés tartriques. J'aurai à y revenir plus tard. Pour le moment je me contenterai de donner les chiffres fournis par les éthers liquides et par les solutions dans l'alcool absolu. Ces chiffres sont très voisins, mais il faudra autant que possible se baser sur les premiers, car l'erreur de mesure est bien moindre que lorsqu'on opère sur des solutions à 5-6 0/0. Je me suis servi du polarimètre à pénombre et d'un tube de 20 centimètres ou de 10 centimètres dans quelques cas.

Je décrirai rapidement les propriétés de chaque éther, en n'envisageant pour le moment que les dérivés à chaînes normales substituées.

I. — *Diacétyltartrates.**Le diacétyltartrate de méthyle*

cristallise en prismes du système rhomboïdal oblique, fusibles à 103°, bouillant à 182-183° sous 21 millimètres.

Pouvoir rotatoire en solution dans l'alcool absolu (0^{gr},7444 dans 30^{cc}) $[\alpha]_D = -15^{\circ},5$.

Diacétyltartrate d'éthyle. — Prismes clinorhombiques fusibles à 66°,5, bouillant à 190-192° sous 21 millimètres, à 291° sous la pression normale. L'éther surfondu donne au polarimètre une déviation $\alpha = +5^{\circ}$ pour 100 millimètres.

Le pouvoir de la solution dans l'alcool absolu (1^{gr},4076 dans 20^{cc}) est $[\alpha]_D = +0^{\circ},3$.

Le diacétyltartrate de propyle fond à 31°. Il reste facilement surfondu et fournit alors une déviation $\alpha = +13^{\circ},4$ pour 100 millimètres. Il bout à 313° sous la pression normale, à 195-197° sous 13 millimètres, à 204° sous 16 millimètres, à 216° sous 70 millimètres, à 233-235° sous 100 millimètres.

Pouvoir rotatoire dans l'alcool $[\alpha]_D = +7^{\circ},0$ (Pictet).

Le diacétyltartrate de butyle normal a été préparé avec le tartrate de butyle et le chlorure d'acétyle.

Le tartrate de butyle s'obtient d'après la méthode employée par M. Pictet, en saturant d'acide chlorhydrique sec une solution refroidie d'acide tartrique (20 gr.) dans l'alcool butylique pur (60 gr.). On chasse ensuite l'excès d'acide chlorhydrique par un courant d'air, puis en faisant le vide dans l'appareil, et on distille sous pression réduite. Il passe de l'eau et de l'alcool et enfin le tartrate de butyle (36 gr. environ); il ne reste pas de résidu appréciable, donc il ne s'est pas formé beaucoup d'éther acide. Le rendement du produit pur est de 72 0/0 de la théorie.

Le tartrate de butyle fond à 21-22°. Il cristallise en prismes allongés solubles dans l'eau et les dissolvants organiques, et bout à 208° sous 12 millimètres.

Ses propriétés sont identiques à celles des autres tartrates. Sa densité est 1,098 à 22°. Pouvoir rotatoire de l'éther surfondu : $[\alpha]_D = +10^{\circ},3$.

En solution alcoolique (0^{gr},994 dans 18^{cc}) : $[\alpha]_D = +11^{\circ},3$.

Combustion : substance employée 0^{gr},197.

| | Trouvé. | Calculé
pour C ¹² H ¹⁰ O ⁸ . |
|-------------|---------|--|
| C 0/0 | 54.62 | 54.96 |
| H 0/0 | 8.50 | 8.40 |

Le *diacétyltartrate de butyle* est liquide. Il bout à 214° sous 20 millimètres, à 218° sous 23 millimètres. Densité à 15°, 5 : 1,096.

Combustion : Substance employée, 0^{gr},1709.

| | Trouvé. | Calculé
pour C ¹² H ¹⁰ O ⁸ . |
|-------------|---------|--|
| C 0/0 | 54.96 | 55.49 |
| H 0/0 | 8.34 | 7.51 |

Pouvoir rotatoire de l'éther liquide $[\alpha]_D = +8^{\circ},0$ à 20°.

Solution alcoolique (1^{gr},3685 dans 20^{cc}) $[\alpha]_D = +8^{\circ},8$ à 22°.

II. — *Dipropionyltartrates.*

Le *dipropionyltartrate de méthyle*
$$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{C}^2\text{H}^5.\text{CO}.\text{OC}.\text{CO}^2\text{CH}^3 \\ \text{C}^2\text{H}^5.\text{CO}.\text{OC}.\text{CO}^2\text{CH}^3 \\ \text{H} \end{array}$$
 cristallise en beaux prismes volumineux fusibles à 27-27°,5. Il bout à 287-289° sous 730 millimètres, à 489-490° sous 15 millimètres, à 184-185° sous 12 millimètres.

Densité à 15° = 1,481.

Combustion : Substance employée, 0^{gr},2919.

| | Trouvé. | Calculé
pour C ¹² H ¹⁶ O ¹⁰ . |
|-------------|---------|---|
| C 0/0 | 49.54 | 49.66 |
| H 0/0 | 6.39 | 6.21 |

Pouvoir rotatoire de l'éther surfondu à +15° : $[\alpha]_D = -10^{\circ},7$.

En solution alcoolique (0^{gr},8484 dans 16^{cc}) à +20° : $[\alpha]_D = -12^{\circ},4$.

Dipropionyltartrate d'éthyle. — Liquide bouillant à 202° sous 16 millimètres. Il peut être distillé sous la pression normale presque sans décomposition. Densité à 14° : 1,124.

Combustion : Substance employée, 0^{gr},2006.

| | Trouvé. | Calculé
pour C ¹² H ¹⁶ O ¹⁰ . |
|-------------|---------|---|
| C 0/0 | 52.47 | 52.83 |
| H 0/0 | 7.14 | 6.92 |

Pouvoir rotatoire. Éther liquide à 23° : $[\alpha]_D = +0^{\circ},4$.

Solution alcoolique (0^{gr},9493 dans 17^{cc}) : $[\alpha]_D = +1^{\circ},2$.

Dipropionyltartrate de propyle. — Liquide de densité 1,098 à 15°, bouillant à 207° sous 15 millimètres, à 222-225° sous 45 millimètres.

Combustion : substance employée 0^{gr},2279.

| | Trouvé. | Calculé
pour C ¹⁴ H ²² O ⁶ . |
|-------------|---------|--|
| C 0/0 | 55.02 | 55.49 |
| H 0/0 | 7.70 | 7.51 |

Pouvoir rotatoire. Éther liquide à 16°, $[\alpha]_D = +5^{\circ},6$.

Solution alcoolique (0^{gr},945 dans 17^{cc}), $[\alpha]_D = +6^{\circ},3$.

Dipropionyltartrate de butyle. — Liquide de densité 1,068 à 15°,5, bouillant à 212° sous 12 millimètres, à 216° sous 20 millimètres, à 230-231° sous 36 millimètres.

Combustion : substance employée 0^{gr},1916.

| | Trouvé. | Calculé
pour C ¹⁶ H ²² O ⁶ . |
|-------------|---------|--|
| C 0/0 | 57.58 | 57.75 |
| H 0/0 | 8.14 | 8.02 |

Pouvoir rotatoire. Éther liquide à 12°, $[\alpha]_D = +6^{\circ},9$.

Solution dans l'alcool absolu (1^{gr},3753 dans 25^{cc}), $[\alpha]_D = +8^{\circ},0$.

III. — Dibutyryltartrates.

Le *dibutyryltartrate de méthyle* est liquide. Il bout à 200-203° sous 11 millimètres, à 212° sous 26 millimètres, à 300-302° sous 731 millimètres. Densité à 14°, 1,145.

Combustion : substance employée 0^{gr},2506.

| | Trouvé. | Calculé
pour C ¹⁴ H ²² O ⁶ . |
|-------------|---------|--|
| C 0/0 | 52.26 | 52.83 |
| H 0/0 | 6.95 | 6.97 |

Pouvoir rotatoire de l'éther liquide à 13°, $[\alpha]_D = -15^{\circ},1$

Solution dans l'alcool absolu (1^{gr},0497 dans 18^{cc}), $[\alpha]_D = -12^{\circ},6$.

Dibutyryltartrate d'éthyle. — Liquide de densité 1,105 à 15°,5, bouillant à 212-215° sous 24 millimètres.

Combustion : substance employée 0^{gr},2245.

| | Trouvé. | Calculé
pour C ¹⁶ H ²² O ⁶ . |
|-------------|---------|--|
| C 0/0 | 55.04 | 55.49 |
| H 0/0 | 7.41 | 7.51 |

Pouvoir rotatoire de l'éther liquide à 16°, $[\alpha]_D = -0^{\circ},8$.

Solution alcoolique (0^{gr},935 dans 17^{cc}), $[\alpha]_D = +0^{\circ},3$.

Dibutyryltartrate de propyle. — Liquide bouillant à 208-211° sous 17 millimètres, à 221-222° sous 28 millimètres, à 226-227° sous 40 millimètres. Densité à 15°, 5 = 1,067.

Combustion : substance employée 0gr,1782.

| | Trouvé. | Calculé
pour C ¹⁴ H ³⁰ O ⁸ . |
|-------------|---------|--|
| C 0/0 | 57.46 | 57.75 |
| H 0/0 | 8.47 | 8.02 |

Pouvoir rotatoire de l'éther liquide à 13°, $[\alpha]_D = +5^{\circ},2$.

Solution alcoolique (0gr,8621 dans 16cc), $[\alpha]_D = +6^{\circ},2$.

Poids moléc. déterminé dans le benzène (const. 49) 304

— — dans le bromure d'éthylène (const. 117)... 363

La théorie exige..... 373

Dibutyryltartrate de butyle. — Liquide de densité 1,048 à 16°, bouillant à 222° sous 12 millimètres, à 225° sous 15 millimètres, à 232-234° sous 18 millimètres.

Combustion : substance employée 0gr,1744.

| | Trouvé. | Calculé
pour C ¹⁶ H ³⁴ O ⁸ . |
|-------------|---------|--|
| C 0/0 | 59.81 | 59.70 |
| H 0/0 | 8.52 | 8.46 |

Pouvoir rotatoire de l'éther liquide à 14°, $[\alpha]_D = +6^{\circ},0$.

Solution alcoolique (0gr,9502 dans 17cc), $[\alpha]_D = +7^{\circ},2$.

IV. — Divaléryltartrates.

Les divaléryltartrates ont été préparés au moyen du chlorure de valéryle normal de synthèse dont les constantes ne se trouvent indiquées ni dans le Beilstein, ni dans le Dictionnaire de Wurtz. C'est un liquide de densité 1,0155 à 15°, qui bout vers 127-128° sous la pression normale.

| | Trouvé. | Calculé
pour C ⁸ H ¹⁰ Cl. |
|------------------------|---------|--|
| Dosage de chlore | 29.95 | 29.46 |

Divaléryltartrate de méthyle. — Liquide de densité 1,101 à 18°, bouillant à 208-210° sous 11 millimètres.

Combustion : substance employée 0gr,1562.

| | Trouvé. | Calculé
pour C ¹⁰ H ¹⁴ O ⁸ . |
|-------------|---------|--|
| C 0/0 | 55.63 | 55.49 |
| H 0/0 | 7.89 | 7.51 |

Pouvoir rotatoire de l'éther liquide à 15°, $[\alpha]_D = -16^{\circ},1$.

Solution dans l'alcool absolu ($0^{\text{r}},8923$ dans 16^{e}), $[\alpha]_D = -12^{\circ},9$.
Divaléryltartrate d'éthyle. — Liquide de densité $1,068$ à 12° , bouillant à $214-215^{\circ}$ sous 11 millimètres.

Combustion : substance employée $0^{\text{r}},1657$.

| | Trouvé. | Calculé
pour $\text{C}^{10}\text{H}^{20}\text{O}^4$. |
|------------|---------|--|
| C 0/0..... | 57.51 | 57.75 |
| H 0/0..... | 8.19 | 8.02 |

Pouvoir rotatoire de l'éther liquide à 15° , $[\alpha]_D = -2^{\circ},0$.

Solution alcoolique ($1^{\text{r}},0051$ dans 18^{e}), $[\alpha]_D = -0^{\circ},7$.

Divaléryltartrate de propyle. — Liquide bouillant à 223° sous 12 millimètres. Densité à $16^{\circ},5 = 1,050$.

Combustion : substance employée $0^{\text{r}},1716$.

| | Trouvé. | Calculé
pour $\text{C}^9\text{H}^{18}\text{O}^4$. |
|------------|---------|---|
| C 0/0..... | 59.37 | 59.70 |
| H 0/0..... | 8.85 | 8.46 |

Pouvoir rotatoire de l'éther liquide à 17° , $[\alpha]_D = +3^{\circ},8$.

Solution alcoolique ($0^{\text{r}},9471$ dans 17^{e}), $[\alpha]_D = +3^{\circ},6$.

Divaléryltartrate de butyle. — Liquide de densité $1,031$ à 13° , bouillant à $229-230^{\circ}$ sous 13 millimètres, à 243° sous 28 millimètres, à $269-270^{\circ}$ sous 60 millimètres, à $340-350^{\circ}$ sous la pression normale.

Combustion : substance employée $0^{\text{r}},1877$.

| | Trouvé. | Calculé
pour $\text{C}^{10}\text{H}^{20}\text{O}^4$. |
|------------|---------|--|
| C 0/0..... | 61.11 | 61.40 |
| H 0/0..... | 9.09 | 8.84 |

Pouvoir rotatoire de l'éther liquide à 15° , $[\alpha]_D = +4^{\circ},8$.

Solution alcoolique ($0^{\text{r}},8483$ dans 16^{e}), $[\alpha]_D = +6^{\circ},0$.

V. — Dicaproyltartrates.

Les dicaproyltartrates ont été préparés avec le chlorure de caproyle bouillant à $144-146^{\circ}$.

Dicaproyltartrate de méthyle. — Liquide de densité $1,078$ à 14° .

Combustion : substance employée $0^{\text{r}},1725$.

| | Trouvé. | Calculé
pour $\text{C}^{16}\text{H}^{32}\text{O}^4$. |
|------------|---------|--|
| C 0/0..... | 57.47 | 57.75 |
| H 0/0..... | 8.08 | 8.02 |

Pouvoir rotatoire de l'éther liquide à 16° , $[\alpha]_D = -15^{\circ},9$.

Solution alcoolique ($1^{\text{r}},1716$ dans 21^{e}). $[\alpha]_D = -12^{\circ},4$.

Dicaprolyltartrate d'éthyle. — Liquide de densité 1,049 à 14°,5.

Combustion : substance employée 0gr,1772.

| | Trouvé. | Calculé
pour C ²² H ³² O ⁸ . |
|------------|---------|--|
| C 0/0..... | 59.35 | 59.70 |
| H 0/0..... | 8.49 | 8.46 |

Pouvoir rotatoire de l'éther liquide à 16°, $[\alpha]_D = +3^{\circ},4$.

Solution alcoolique (1gr,0032 dans 22cc), $[\alpha]_D = +1^{\circ},1$.

Dicaprolyltartrate de propyle. — Liquide bouillant à 242-243° sous 40 millimètres. Densité à 15° = 1,027.

Combustion : Substance employée 0gr,1737.

| | Trouvé. | Calculé
pour C ²² H ³⁰ O ⁸ . |
|------------|---------|--|
| C 0/0..... | 61.33 | 61.40 |
| H 0/0..... | 9.07 | 8.84 |

Pouvoir rotatoire de l'éther liquide à 16°, $[\alpha]_D = -2^{\circ},2$.

Solution dans l'alcool absolu (1gr,2418 dans 22cc), $[\alpha]_D = -3^{\circ},6$.

Afin de comparer plus aisément les chiffres de $[\alpha]_D$ donnés par l'expérience aux résultats fournis par la formule du produit d'asymétrie, je réunirai ces chiffres dans les deux tableaux suivants :

Valeurs de $[\alpha]_D$ mesurées sur les éthers liquides ou surfondus.

| | DE MÉTHYLE. | D'ÉTHYLE. | DE PROPYLE. | DE BUTYLE. |
|---------------------------|---------------|--------------|---------------|------------|
| Diacétyltartrates..... | " | +3°0 (surf.) | +13°4 (surf.) | +8°0 |
| Dipropionyltartrates..... | -10°7 (surf.) | +0,5 | +5,6 | +6,9 |
| Dibutyryltartrates..... | -15,1 | -0,8 | +5,2 | +6,0 |
| Divaléryltartrates..... | -16,1 | -2,1 | +3,3 | +4,8 |
| Dicaprolyltartrates..... | -15,9 | -3,1 | +2,2 | " |

Valeurs de $[\alpha]_D$ mesurées sur les solutions dans l'alcool absolu (à 5-6 0/0).

| | DE MÉTHYLE. | D'ÉTHYLE. | DE PROPYLE. | DE BUTYLE. |
|---------------------------|-------------|-----------|-------------|------------|
| Diacétyltartrates..... | -15°5 | +0°3 | +7°0 | +8°8 |
| Dipropionyltartrates..... | -12,1 | +1,2 | +6,3 | +8,0 |
| Dibutyryltartrates..... | -12,6 | +0,3 | +6,2 | +7,2 |
| Divaléryltartrates..... | -12,9 | -0,7 | +3,6 | +6,0 |
| Dicaprolyltartrates..... | -12,4 | -1,1 | +3,6 | " |

Ainsi que je l'ai fait remarquer, les deux séries de chiffres sont

sensiblement parallèles, mais il est préférable de s'en rapporter au premier tableau, en faisant attention que les diacétyltartrates d'éthyle et de propyle et le dipropionyltartrate de méthyle étant surfondus, ne sont pas rigoureusement comparables aux autres termes.

A première vue, ces séries obéissent bien aux lois générales du produit d'asymétrie. Lorsque je substitue à l'hydrogène du groupe CO^2H des masses de plus en plus lourdes, l'éther est de plus en plus dextrogyre. Au contraire, plus j'alourdis le radical acide substitué dans les hydroxyles, plus le pouvoir tend à passer à gauche.

Quant aux changements de signe qui doivent avoir lieu entre le terme à masses égales et son voisin, ils sont déplacés dans les séries méthylque, propylique et butylique. Je ferai cependant remarquer que le diacétyltartrate de méthyle, qui renferme deux masses égales ($\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2 = 59$) rattachées au carbone et qui est pourtant très lévogyre, ne peut être inactif. En effet, M. Guye a montré que les moments des masses sont très différents. Quant aux autres anomalies, elles se produisent dans les termes élevés de la série, l'influence des longues chaînes et des différences de bras de levier se fait fortement sentir.

Il semble que l'adjonction d'un groupe CH^3 ait un effet moindre dans la chaîne acide que dans la chaîne alcoolique; cela ne peut provenir évidemment que d'une différence de longueur dans les bras du levier. Peut-être les chaînes acides ont-elles une structure plus dense que les autres. Quoi qu'il en soit, il faut admettre que le voisinage de certains radicaux peut modifier le bras de levier des groupements qui font partie de la même chaîne.

Il reste à voir si le nombre de changements de signe fournis par l'expérience dans chaque série, correspond bien à celui prévu par la formule

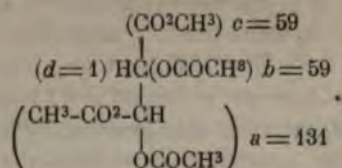
$$P = \frac{(a-b)(a-c)(a-d)(b-c)(b-d)(c-d)}{(a+b+c+d)^6}.$$

Dans le cas particulier des éthers tartriques, deux des masses varient à chaque substitution simultanément d'une même quantité, qu'on passe du diacétyltartrate de méthyle à celui d'éthyle ou au dipropionyltartrate de méthyle. Il est donc nécessaire de transformer un peu cette formule.

Je considère comme point de départ le diacétyltartrate de méthyle et j'appelle a , b , c , d les quatre groupements, en allant du plus grand au plus petit. Je n'envisage, bien entendu, qu'un seul des deux carbones asymétriques. Vu l'identité de ceux-ci je n'aurai

qu'à multiplier par deux les chiffres qui correspondent à l'un d'eux.

Prenons successivement tous les dérivés méthyliques. — Dans le diacétyltartrate



c'est le radical acide b qui l'emporte sur le groupe c , en raison de la différence des bras de leviers.

Si je passe au dipropionyltartrate, a et b croîtront d'une même quantité m . Je poserai donc

$$a - b = m \quad \text{d'où} \quad b = a - m.$$

Il vient donc

$$P = \frac{m(a-c)(a-d)(a-c-m)(a-d-m)(c-d)}{(2a+b+c+d-m)^6}.$$

Seuls les facteurs m et $(c-d)$ sont constants pour toute la série.

Je pourrai donc écrire

$$P = \frac{m[(c-d)](a-c)(a-d)(a-c-m)(a-d-m)}{(2a+c+d-m)^6}.$$

expression de la forme

$$P = K \left(\frac{1}{a^2} \pm \frac{\lambda}{a^3} \pm \dots \right).$$

La valeur de P décroîtra donc moins rapidement que dans le cas où l'on a une seule variable et où P est de la forme

$$K \left(\frac{1}{a^3} \pm \lambda \frac{1}{a^4} \pm \dots \right).$$

En effet, les différences entre les chiffres de $[\alpha]_D$ des termes consécutifs sont en général plus faibles que celles qu'on observe dans la série des glycérates par exemple.

En second lieu P doit s'annuler pour quatre valeurs de a qui sont : $a = d + m$, $a = c + m$, $a = d$, $a = c$. Entre ces quatre racines, il doit y avoir trois maxima au moins. Or, remarquons que dans la série des éthers méthyliques, la plus petite valeur qu'on puisse attribuer à a est plus grande que c et d . D'autre part, m étant égal à $14(\text{CH}^2)$, cette valeur minimum de a est plus grande que $d + m$;

elle est égale à $c + m$ pour le diacétyltartrate de méthyle. Donc, il ne pourrait y avoir qu'un changement de signe, ou plutôt le diacétyltartrate étant inactif, tous les autres termes seraient de même signe. Mais j'ai dit plus haut que le moment du radical acétyle (b) est plus grand que celui du groupe $(\text{CO}^2\text{CH}^3) = c$; donc le changement de signe devrait avoir lieu entre le diformyltartrate, s'il existait, ou le tartrate neutre de méthyle et le diacétyltartrate. C'est bien ce qui se présente.

Prenons maintenant la série éthylique. Remarquons que dans le cas particulier des éthers tartriques, la quantité $a - d - m$ est plus grande que $a - b - m = 0$. Elle est donc toujours positive. D'autre part, m , $c - d$, $a - c$ et $a - d$ sont aussi positifs; donc, dans l'expression

$$P = \frac{m(c-d)(a-b)(a-d)(a-d-m)(a-c-m)}{(2a-m+c+d)^6}.$$

le signe de P ne dépend que du terme $a - c - m$, c'est-à-dire qu'il n'y aura qu'un seul changement de signe du pouvoir rotatoire pour des valeurs croissantes de a . C'est ce qu'on constate dans la série éthylique; dans les séries propylique et butylique, le changement est hors du tableau.

Le même raisonnement peut être appliqué aux diacétyltartrates, il suffit de permuter b et c .

Comme dernière vérification, j'ai calculé les valeurs de P pour les différents termes, et j'ai obtenu des courbes de variations sensiblement parallèles à celles données par l'expérience, la superposition n'est cependant pas complète, ainsi que le montre l'exemple suivant :

Dibutyryltartrates.

| | | |
|--------------|--------------|-----------------------------|
| Méthyle..... | $P = -19.35$ | $[\alpha]_D = -15^{\circ}1$ |
| Ethyle..... | -9.23 | $-0,8$ |
| Propyle..... | 0 | $+6,2$ |
| Butyle..... | $+7.0$ | $+6,0$ |

Comme conclusion, je dirai simplement que la formule du produit d'asymétrie se vérifie encore qualitativement dans les cas où les masses attachées au carbone sont de même nature et ne renferment que des atomes C, O et H. En outre, lorsque les chaînes sont courtes, la déformation angulaire du tétraèdre et les bras de leviers n'ont qu'une importance secondaire vis-à-vis des masses, conformément à ce que M. Guye avait admis précédemment.

(Travail fait au laboratoire de M. Friedel.)

N° 57. — Sur l'alcool paradiméthylamidobenzyle;
par M. L. ROUSSET.

J'ai préparé l'alcool paradiméthylamidobenzyle pour produire des synthèses organiques qui n'ont pas fourni les résultats attendus.

La matière première qui m'a servi est l'aldéhyde paradiméthylamidobenzyle que je me suis procurée en suivant la méthode indiquée par O. Knœfler et P. Boessneck (*D. ch. G.*, t. 20, p. 3193), qui consiste à décomposer par la soude le produit de condensation de la diméthylaniline avec l'hydrate de chloral.

J'ai modifié légèrement le mode de décomposition indiqué par les auteurs. Tandis que ces derniers recommandent d'éviter un échauffement trop fort du mélange de soude concentrée et du produit de condensation, j'opère la décomposition en projetant par petites portions le produit de condensation dans de la soude à 30 0/0 portée à l'ébullition. Il se déclare à chaque fois une vive réaction. Au bout d'une demi-heure on enlève la capsule du feu, l'aldéhyde cristallise par refroidissement et forme une croûte brune à la surface. Elle est assez pure pour pouvoir servir sans purification à la préparation de l'alcool.

La réduction de l'aldéhyde paradiméthylamidobenzyle, par l'amalgame de sodium, en solution hydroalcoolique, fournit surtout un corps fusible à 155° qui sera l'objet d'une communication ultérieure et ne donne pas d'alcool correspondant.

Pour préparer cet alcool, j'ai soumis l'aldéhydeparadiméthylamidobenzyle à l'action de la potasse. Dans les conditions que je vais indiquer on obtient à la fois l'alcool paradiméthylamidobenzyle et l'acide paradiméthylamidobenzoïque et cette méthode donne de très bons résultats pour se procurer ces deux corps.

On chauffe pendant une demi-heure à l'ébullition l'aldéhyde paradiméthylamidobenzyle avec son poids de potasse dissoute dans la moitié de son poids d'eau. Au bout de ce temps, le mélange se prend en masse par refroidissement et sous l'action de l'eau il se sépare :

1° Une huile que l'on dissout dans l'éther et qui contient surtout de l'alcool paradiméthylamidobenzyle ;

2° Une solution aqueuse qui est une dissolution du sel de potassium de l'acide paradiméthylamidobenzoïque et de laquelle on extrait facilement l'acide fondant à 235°.

Si on chasse l'éther qui a dissout l'huile et si on soumet le résidu

à une distillation dans le vide, il passe entre 180° et 190° sous une pression de 18 millimètres de l'alcool paradiméthylamidobenzyl-lique qui cristallise par refroidissement.

En effet, ce corps soumis à l'analyse fournit les chiffres corres-pondant à la formule



| | |
|-----------------------|----------------------|
| Matière | 0,2427 ^{gr} |
| Eau..... | 0,1922 |
| Acide carbonique..... | 0,6345 |

d'où, en centièmes :

| | Trouvé. | Théorie. |
|--------|---------|----------|
| C..... | 71.3 | 71.7 |
| H..... | 8.8 | 8.6 |

L'alcool paradiméthylamidobenzyl-lique se présente sous forme de cristaux blancs fusibles à 62° et qui jaunissent sous l'action de la lumière. Il est soluble dans l'eau froide mais il se dissout mieux dans l'eau bouillante, aussi une dissolution faite à chaud abandonne-t-elle par refroidissement des cristaux qui sont très purs. Il se dis-sout facilement dans l'alcool, l'éther, le benzène, le chloroforme et cristallise également dans ces liquides, mais les cristaux obtenus sont moins purs. Il est également très soluble dans les acides orga-niques et minéraux.

Cet alcool en se dissolvant dans l'acide chlorhydrique fournit un chlorhydrate qui, avec le chlorure de platine, donne un chloropla-tinate cristallisé en aiguilles jaunes se formant mieux en solution alcoolique qu'en solution aqueuse. L'analyse de ce chloroplatinate donne les résultats ci-dessous :

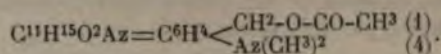
| | |
|------------------------|---------------------|
| Matière | 2,263 ^{gr} |
| Poids de platine | 0,5945 |

d'où en centièmes :

| | Trouvé. | Théorie. |
|--------------|---------|----------|
| Platine..... | 26.26 | 26.59 |

Cet alcool chauffé pendant trois heures à l'ébullition avec l'anhy-dride acétique fournit, lorsqu'on sature exactement cette solution par la sonde étendue, l'éther acétique correspondant qui se dépose sous forme de cristaux blancs rougeâtres fusibles à 102°.

* Ce corps, à l'analyse, donne les chiffres correspondant à la formule :



| | |
|------------------------|----------------------|
| Matière | 0,2225 ^{gr} |
| Eau | 0,1565 |
| Acide carbonique | 0,5557 |

d'où en centièmes :

| | Trouvé. | Théorie. |
|---------|---------|----------|
| H | 7.82 | 7.77 |
| C | 68.12 | 68.39 |

Cet éther est peu soluble dans l'eau, mais il se dissout facilement dans l'alcool, l'éther, le benzène, les acides et les alcalis.

(Laboratoire de chimie générale de la Faculté des sciences de Lyon.)

N° 58. — Sur la para-amidoacétophénone et l'alcool para-amidophényléthylique secondaire; par M. L. ROUSSET.

Ayant eu à préparer des quantités notables de para-amidoacétophénone, j'ai essayé d'en dériver l'alcool correspondant qui jusqu'ici était inconnu.

La para-amidoacétophénone a été préparée par Drewsen (1) et par Klingel (2) mais leurs procédés ne donnant pas de rendements satisfaisants j'ai modifié cette préparation.

Pour obtenir la para-amidoacétophénone on chauffe pendant huit heures au bain d'huile et au réfrigérant à reflux un mélange équimoléculaire d'acétanilide, d'anhydride acétique et de chlorure de zinc fondu, finement pulvérisé, en ayant soin d'agiter de temps à autre afin de dissoudre totalement le chlorure de zinc.

L'huile ainsi obtenu est versée dans l'eau bouillante et l'on diminue l'acidité de la liqueur avec de la lessive de soude, en évitant d'en ajouter un excès car on déterminerait la précipitation de l'oxyde de zinc qui gênerait dans la suite.

Après refroidissement il s'est déposé au fond du vase une masse pâteuse, que l'on sépare et que l'on dissout dans l'acide chlorhydrique concentré; on chauffe au réfrigérant à reflux cette dissolution chlorhydrique pendant quatre heures.

On obtient un liquide brun qui, neutralisé par la soude, est sou-

(1) DREWSSEN, *Annales de Liebig*, v. 212, p. 162.

(2) KLINGEL, *Berichte*, v. 18, p. 2688.

mis à un entraînement à la vapeur d'eau de façon à enlever totalement l'aniline provenant de l'acétanilide qui n'a pas réagi.

En laissant refroidir après avoir décanté, on sépare :

1° Une couche aqueuse de paraamidoacétophénone qui cristallise.

2° Une huile brune qui contient surtout de la paraamidoacétophénone.

Cette huile est traitée plusieurs fois par l'éther qui dissout la paraamidoacétophénone; lorsqu'elle s'est transformée en une masse compacte, on dissout la paraamidoacétophénone qui reste à l'aide de l'alcool. On traite ensuite cette solution alcoolique par l'éther qui précipite des résines noires dont on se débarrasse par la filtration.

Ces solutions étherées sont réunies, puis on chasse l'éther par distillation. L'huile obtenue, distillée dans le vide, laisse passer entre 195° et 210°, sous une pression de 18 millimètres, de la paraamidoacétophénone qui cristallise.

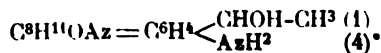
Par cette méthode j'obtiens de 35 à 40 grammes de paraamidoacétophénone pour 135 grammes d'acétanilide employée.

La paraamidoacétophénone en solution hydro-alcoolique a été soumise à l'action de l'amalgame de sodium; j'ai obtenu :

1° Une substance insoluble qui se précipite cristallisée en aiguilles blanches fondant à 250°, peu solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther, mais se dissolvant très bien dans les acides organiques et minéraux.

2° Une solution hydroalcoolique qui, concentrée, laisse déposer une huile brune. Cette dernière a été distillée dans le vide. Il passe vers 190° sous une pression de 18 millimètres, un corps qui cristallise par refroidissement et qui fond à 93°. Ce corps est l'alcool paraamidophényléthylique secondaire.

En effet, soumis à l'analyse il donne les chiffres correspondant à la formule :



| | |
|-----------------------|--------|
| Matière..... | 0,1785 |
| Acide carbonique..... | 0,4824 |
| Eau..... | 0,1295 |

ce qui fait en centièmes :

| | Trouvé. | Théorie. |
|--------|---------|----------|
| C..... | 70.6 | 70.7 |
| H..... | 8.07 | 8.05 |

Cet alcool est soluble dans l'eau froide; il se dissout mieux dans l'eau bouillante, aussi lorsqu'on laisse refroidir cette dissolution il

se précipite en cristaux blancs très purs. Il est également soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, le benzène et les acides. Il jaunit sous l'action de la lumière.

Cet alcool se dissout dans l'acide chlorhydrique, et le chlorhydrate ainsi formé donne avec le chlorure de platine, par agitation, un chloroplatinate cristallisé en petites aiguilles jaunes. L'analyse de ce composé fournit les résultats suivants :

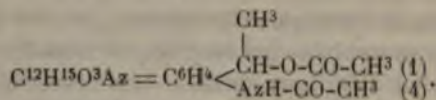
| | |
|------------------------|----------------------|
| Matière | 2,2175 ^{gr} |
| Poids de platine | 0,6395 |

d'où en centièmes :

| | Trouvé. | Théorie. |
|---------|---------|----------|
| Pt..... | 28.84 | 28.36 |

Cet alcool chauffé pendant trois heures avec l'anhydride acétique donne, lorsqu'on verse la dissolution acétique dans de l'eau alcaline un corps blanc cristallisé fondant à 192°, et qui est l'éther acétamidé de l'alcool paraamidophényléthylique secondaire.

Ce corps donne à l'analyse les chiffres correspondant à la formule



| | |
|-----------------------|----------------------|
| Matière | 0,2335 ^{gr} |
| Eau | 0,1340 |
| Acide carbonique..... | 0,5599 |

d'où en centièmes :

| | Trouvé. | Théorie. |
|--------|---------|----------|
| H..... | 6.38 | 6.36 |
| C..... | 65.39 | 65.45 |

Cet éther est très peu soluble dans l'eau ; il est très soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène et dans les acides.

(Laboratoire de chimie générale de la Faculté des sciences de Lyon.)

N° 59. — Sur la dibromogallanilide et son éther triacétylé ; par M. P. CAZENEUVE.

Le brome versé sur la gallanilide l'attaque avec violence : il y a bromuration, mais le corps est en même temps profondément altéré. Il est impossible d'arriver par ce mode direct à obtenir un produit pur avec des rendements convenables. L'attaque plus mé-

nagée par le brome au sein du chloroforme donne au contraire un bon résultat.

32^{gr},50 de brome dissous dans 100 grammes de chloroforme sont versés peu à peu sur 24^{gr},5 de gallanilide finement pulvérisée. On agite pour faciliter les contacts, puis on laisse vingt-quatre heures à l'air, pour que la réaction s'achève et que le chloroforme s'évapore. La masse est lavée à plusieurs reprises à l'eau bouillante pour détruire une combinaison bromhydrique décomposable par l'eau. On recueille sur un filtre un corps pulvérulent très blanc que l'on fait cristalliser dans l'alcool méthylique aqueux et bouillant.

On obtient ainsi de petites aiguilles d'une grande blancheur qui ont donné à l'analyse en centièmes :

| | Trouvé. | Théorie pour
C ⁶ H ₂ Br ₂ { CO. AzH. C ⁶ H ⁵ .
(OH) ³ |
|---------|---------|---|
| Br..... | 39.42 | 39.7 |

Cette gallanilide dibromée est très peu soluble dans l'eau même bouillante. Cette dernière laisse toutefois déposer par refroidissement des cristaux, renfermant 3 molécules d'eau de cristallisation qu'ils perdent à l'étuve à 100°.

L'analyse a donné en centièmes pour l'eau :

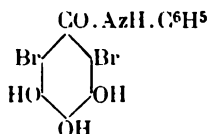
| | |
|---------------------|-------|
| Expérience 0/0..... | 12.13 |
| Théorie 0/0..... | 11.81 |

Le corps avait été préalablement séché à l'air. Sur l'acide sulfurique à froid, il s'effleurit et perd une partie de cette eau de cristallisation.

La dibromogallanilide est soluble dans l'alcool et l'éther. Elle ne fond pas sans décomposition. Elle bleuit le perchlorure de fer.

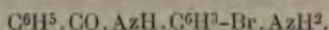
Sous l'influence de l'acide chlorhydrique concentré à 150° pendant une heure en tube scellé elle se dédouble en aniline et en un produit noirâtre résultant de l'altération de l'acide dibromogallique formé dans le dédoublement. Le liquide additionné de soude et distillé donne de l'aniline pure entraînée par la vapeur d'eau.

La constitution de la dibromogallanilide est donc la suivante :



La bromuration a lieu dans le noyau gallique et non dans le noyau anilide. Le fait est d'autant plus digne d'être noté que la

bromuration de la benzanilide aussi bien que sa nitrification ont lieu dans le noyau anilide. Les benzanilides nitrées donnent par réduction des benzanilides amidées qu'on peut bromer. On connaît ainsi la benzanilide paramidée orthobromée.



La bromuration a lieu dans le noyau qui a déjà subi une substitution.

C'est peut-être là l'explication de la bromuration dans le noyau gallique de la dibromogallanilide, noyau déjà substitué. La règle qui préside à cette substitution dans les corps à deux noyaux aromatiques soudés mériterait d'être approfondie. Les faits semblent en faveur de cette idée que le noyau le plus substitué subit préférentiellement la substitution.

Une gallanilide dibromée dans le noyau anilide pourra sans doute se préparer en faisant réagir sur le tannin une aniline dibromée. Nous nous proposons de tenter l'expérience.

La dibromogallanilide se combine à l'acide chlorhydrique et à l'acide bromhydrique. Nous avons déjà signalé cette combinaison bromhydrique dans la préparation du corps. C'est là une particularité contraire aux prévisions théoriques. La gallanilide, en effet, ne se combine ni à l'acide bromhydrique, ni à aucun acide. On sait, d'une façon générale, que l'addition d'éléments électro-négatifs diminue le caractère basique de la molécule. Un bromhydrate de dibromogallanilide paraît invraisemblable *a priori*, la gallanilide étant indifférente. Les faits démentent cette manière de voir. Une solution alcoolique de gallanilide est additionnée d'acide bromhydrique. On précipite par l'eau froide. On recueille, on lave à l'eau froide le précipité qu'on fait cristalliser dans l'alcool à 93°. On obtient des cristaux à peine colorés en jaune sous forme de petits choux-fleurs mamelonnés rappelant la cristallisation de glucose.

La composition de ces cristaux correspond à un monobromhydrate. Ce corps est très soluble dans l'alcool. Il se décompose à l'ébullition dans l'eau en dibromogallanilide et acide bromhydrique. Assurément c'est là une combinaison instable rappelant la fixation de l'eau d'hydratation.

Le chlorure d'acétyle à l'ébullition n'attaque pas la dibromogallanilide. L'anhydride acétique l'attaque assez rapidement. Après dix minutes d'ébullition on précipite par l'eau. Le corps lavé et séché est purifié par cristallisation dans l'alcool fort additionné d'un peu d'acide acétique. On obtient de petits cristaux blancs inso-

lubles dans le benzène et la ligroïne mais solubles dans le chloroforme qui abandonne par évaporation un vernis amorphe.

Le corps obtenu est un dérivé triacétylé de la formule



qui ne fond pas sans décomposition et n'a plus d'action sur le perchlorure de fer.

Le dosage du brome a donné en centièmes

| | Trouvé. | Théorie. |
|---------|---------|----------|
| Br..... | 30.72 | 30.24 |

L'ébullition, au sein de l'alcool même fort, saponifie partiellement le dérivé qui donne alors la coloration bleue avec le perchlorure de fer, avec passage sans doute à un corps di ou monoacétylé, point que nous n'avons pas approfondi.

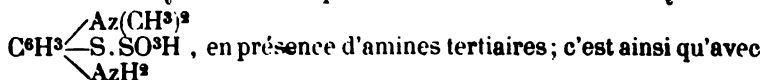
Nous avons tenté de saponifier les deux Br par substitution d'oxacétyle et ensuite intervention de la potasse. Nous avons pour cela fait bouillir deux heures au réfrigérant ascendant le corps avec une solution acétique d'acétate de potasse sec additionnée même d'anhydride acétique.

Le brome fixé au noyau n'a pas été déplacé. Une nouvelle tentative à 180° de température en tube scellé n'a pas donné de meilleurs résultats. Le liquide a simplement bruni par suite d'une altération partielle et très limitée de la dibromogallanilide retrouvée avec ses caractères.

Cette stabilité du brome en solution acide contraste avec son instabilité lorsque le corps a subi l'action des alcalis et s'est oxydé au contact de l'air. Il se produit alors des transformations que nous avons spécialement étudiées et qui seront l'objet d'une prochaine note.

N° 60. — Sur des dérivés de la série des oxazines et des eurhodines; par M. Ch. LAUTH.

Les recherches classiques de M. Bernthsen sur les matières colorantes sulfurées (thionines) que j'ai découvertes en 1876, ont fait adopter, pour la préparation de ces corps, le procédé qui consiste à oxyder le mercaptan sulfoné de l'amidodiméthylaniline



C'est une couleur bleu violet, assez soluble dans l'eau, l'alcool, peu soluble dans le carbonate de sodium, en violet rouge; l'ammoniaque la dissout mieux; l'éther n'enlève que des traces de produit à cette solution ammoniacale.

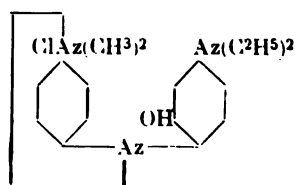
Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré en violet très rouge, dans ClH concentré en vert olive; les acides faibles la dissolvent en bleu pur. Ces colorations sont caractéristiques et distinguent le nouveau produit de toutes les autres matières colorantes.

Il teint la soie, la laine et le coton, préparé au tannin, en violet bleu.

Calciné avec $\text{AzO}^3\text{K} + \text{CO}^3\text{K}^2$, il n'a donné avec Cl^2Ba aucun précipité; il ne renferme donc pas de soufre; ce n'est pas un corps de la série de la thionine et il faut admettre pour sa composition la formule III ci-dessus; c'est une oxazine.

Le corps ne renfermant pas de soufre, on pouvait chercher à l'obtenir par la simple oxydation d'un mélange d'amidodiméthylaniline et diéthylamidophénol; on obtient, en effet, dans ces conditions, et en opérant à froid, une substance bleue, mais très différente de la première; elle est très soluble dans les alcalis et complètement altérée par les acides; elle est détruite par l'ébullition avec l'eau seule qui la transforme en un produit rouge (réaction comparable à celle du bleu de toluyène ?), enfin par l'ébullition avec l'acétate d'aniline en présence de bichromate, elle se transforme en une safranine.

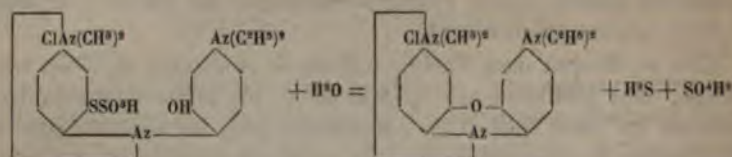
Ces propriétés caractérisent ce produit comme une indamine



Je n'ai pas réussi à la transformer en oxazine; mais l'obtention de cette indamine m'a permis de préciser les circonstances de la formation de l'oxazine bleu violet.

Lorsqu'on oxyde le mélange de mercaptan et de diéthylamidophénol, il se forme tout d'abord une indamine thio-sulfonée (il est facile, en effet, d'y constater la présence du soufre); par ébullition avec l'eau, il y a élimination de $\text{S.SO}^3\text{H}$ qu'on retrouve dans les eaux-mères sous forme de sulfure et de sulfate, ou de sulfate seul

si la dose d'oxydant est suffisante, en même temps que l'oxygène de l'hydroxyle se fixe sur les deux noyaux.



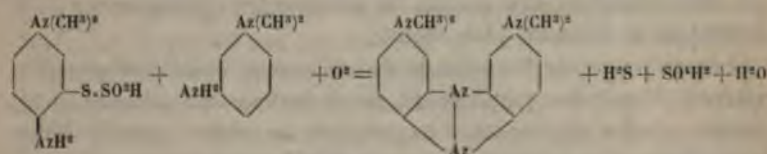
Cette réaction est du même genre que celle qui donne naissance au bleu méthylène, et l'analogie est assez frappante pour rendre très vraisemblable la formule que je propose.

A la vérité, le corps que je viens de décrire est différent de celui qu'on obtient par l'action de la nitrosodiméthylaniline sur le diéthylamidophénol, mais le fait que ce dernier ne se forme que difficilement et en petite quantité, l'irrégularité bien connue de l'action de la nitrosodiméthylaniline, l'absence enfin de preuves concluantes en faveur de la constitution des corps obtenus avec cette nitroso, me portent à penser que la réaction que j'ai signalée donne naissance à une vraie oxazine.

Les faits suivants viennent à l'appui de cette manière de voir.

Lorsqu'on oxyde une molécule de métamidodiméthylaniline en présence d'une molécule de paramidodiméthylanilinemercaptansulfoné, et qu'après une demi-heure d'ébullition on épuise le produit de la réaction par de la soude très faible, on obtient une dissolution rouge d'où l'on retire, après saturation et précipitation à l'aide de ClNa et de Cl^2Zn , une matière colorante rouge violacé, qui présente les propriétés caractéristiques des eurhodines; avec ClH elle donne une solution bleue; avec SO^3H^2 , une solution verte; les deux couleurs sont ramenées à la nuance primitive par l'addition d'eau; la solution aqueuse rouge violacé n'est pas modifiée par l'ammoniaque.

Le corps obtenu est sans nul doute l'eurhodine tétraméthylée, et la réaction qui lui donne naissance analogue à celle qui a donné naissance à l'oxazine est la suivante :



(Travail fait au laboratoire de M. Schutzenberger au Collège de France.)

**N° 64. — Sur le dosage de la mannite par la méthode optique ;
par M. J.-A. MULLER.**

On sait que les solutions aqueuses de mannite, sensiblement inactives à la lumière polarisée quand elles sont pures (1), deviennent plus ou moins actives lorsqu'on y dissout certains acides minéraux ou leurs sels, inactifs par eux-mêmes, tels que les acides arsénique et borique, les arséniates et borates alcalins (2), etc.

Une solution aqueuse d'un mélange de mannite ordinaire et de borax est dextrogyre (3).

J'ai pensé qu'on pourrait fonder sur cette dernière propriété de la mannite une méthode de dosage de cet alcool.

A cet effet, j'ai exécuté un certain nombre d'expériences pour déterminer la grandeur de la déviation polarimétrique d'une solution mannito-boracique en fonction de la quantité de mannite dissoute dans un volume déterminé, en présence d'un poids constant de borax.

M. L. Vignon a trouvé (4) qu'en présence d'une quantité sensiblement constante de mannite, le pouvoir rotatoire augmente avec la proportion de borax dissous avec cette dernière.

J'ai donc choisi pour poids constant de borax à employer dans mes expériences, celui qui correspond au point de saturation, ou sensiblement, d'une solution aqueuse de ce sel vers 15°.

Dans toutes mes déterminations, j'ai employé un poids de borax recristallisé correspondant à 1^{er},400 de borax anhydre, pour un volume de 50 centimètres cubes, vers 15 à 17°.

La mannite dont je me suis servi a été préparée en décolorant rigoureusement une solution de mannite du commerce par le noir animal lavé, en poudre, puis faisant cristalliser et soumettant encore les cristaux à trois cristallisations successives.

Le produit ainsi obtenu ne laissait pas de cendres à l'incinération. Sa solution ne réduisait la liqueur de Fehling ni directement ni après chauffage pendant un quart d'heure au bain-marie bouillant,

(1) Elles sont légèrement lévogyres, ainsi que l'a montré M. Bouchardat (*C. R.*, t. 80, p. 120).

(2) Léo VIGNON, Recherches sur la mannite (*Ann. de chim. et de phys.*, 5^e série, t. 2, p. 440 et suiv.).

(3) M. Em. FISCHER a montré que, dans les mêmes conditions, un mélange de mannite (l.) et de borax tourne le plan de polarisation autant à gauche que la mannite ordinaire (d.) le tourne à droite (*D. ch. G.*, t. 23, p. 385).

(4) *Loc. cit.*, p. 455.

avec de l'acide chlorhydrique étendu. On a déterminé, en outre, les deux constantes suivantes :

Point de fusion 165,5-166°

Densité à 16° (prise dans l'éther absolu) . 1,522

Pour faire les déterminations polarimétriques, j'employais le polarimètre Laurent, avec la lumière jaune du sodium; j'opérais dans la chambre noire, avec le tube de 500 millimètres.

Chacune des déterminations rapportées plus loin est la moyenne de dix lectures, les nombres maxima et minima ne différant pas de plus de deux minutes environ entre eux.

Voici les résultats obtenus :

| QUANTITÉ
de
mannite dissoute (1)
dans 50° à 16°
en présence
de 10 ^r ,400 de borax
sec. | DÉVIATION DU PLAN DE POLARISATION À DROITE
(lumière jaune, tube de 500 ^{mm}). | | | |
|---|--|-------------|---------------|------------------|
| | I. | II. | III. | Moyennes, à 16°. |
| gr | | | | |
| 0,101 | 0°22'2 à 13°3 | 0°20'1 à 16 | 0°20'1 à 16°5 | 0°20'8 |
| 0,299 | 1 1 8 17 | 1 1 16 5 | " | 1 1 3 |
| 0,506 | 1 42 16 5 | 1 40 3 16 | " | 1 41 1 |
| 0,756 | 2 20 9 17 | 2 20 6 17 1 | 2 21 4 17 3 | 2 20 7 |
| 1,006 | 3 0 3 16 | 3 1 8 18 | " | 3 0 8 |
| 1,254 | 3 32 4 17 1 | 3 32 5 17 1 | 3 31 8 17 7 | 3 31 8 |
| 1,352 | 3 43 8 16 7 | 3 43 2 16 7 | " | 3 43 2 |
| 1,542 | 4 1 1 17 1 | 4 1 6 17 | 4 1 5 17 | 4 1 0 |
| 1,638 | 4 12 1 16 3 | 4 12 4 16 3 | " | 4 12 2 |
| 1,761 | 4 23 5 17 3 | 4 23 3 16 7 | " | 4 23 0 |
| 2,003 | 4 43 3 17 3 | 4 42 9 17 2 | 4 43 4 16 | 4 42 8 |
| 2,223 | 4 58 6 16 | 4 58 1 16 5 | " | 4 58 2 |
| 2,509 | 5 14 2 17 | 5 12 1 16 | " | 5 12 8 |
| 3,015 | 5 25 4 16 | 5 26 16 | " | 5 25 7 |

(1) La solution aqueuse du mélange de mannite et de borax se prépare à chaud.

Le pouvoir rotatoire des solutions mannitoboraciques varie avec la température. Ainsi, une solution contenant 2^{gr},003 de mannite dans 50 centimètres cubes à 16° m'a donné une déviation de 4°47',4, en moyenne, à 30°,5 de température, alors qu'à 16° j'ai obtenu 4°42',8. Une autre solution, contenant 3^{gr},015 de mannite dans 50 centimètres cubes, m'a donné une déviation de 5°34' à 28°, tandis qu'à 16° elle était de 5°25',7. Il résulte de ces nombres qu'on peut compter sur une augmentation d'environ 0',1 par degré

polarimétrique et pour une élévation de température de 1°, pourvu que le terme correctif soit faible.

Si l'on trace une courbe en prenant pour abscisses les déviations polarimétriques, exprimées en minutes, du tableau précédent et pour ordonnées le nombre de centigrammes de mannite dissoute dans les solutions correspondantes, l'on remarque que la forme générale de cette courbe se rapproche de celle d'une hyperbole équilatère rapportée à des axes parallèles à ses asymptotes.

Cependant, examinée de plus près, elle paraît plutôt composée d'une série de branches de courbes de ce genre, ce qui semblerait indiquer la formation de plusieurs composés actifs quand on ajoute des quantités croissantes de mannite à un poids fixe de borax dissous.

Entre 0° et 5°, les déterminations précédentes sont assez nombreuses pour permettre de considérer, entre chacune d'elles, l'augmentation de la déviation du plan de polarisation comme proportionnelle à l'augmentation du poids de mannite en solution. Au delà de 5°, il n'en est plus ainsi, et les poids de mannite dissoute, y , exprimés en grammes, sont liés aux déviations correspondantes, x , exprimées en minutes, par l'équation

$$y = \frac{43,407}{353,14 - x} + 1,433.$$

Cette équation a été calculée à l'aide des trois dernières déterminations rapportées sur le tableau, en supposant qu'au delà de 5° la courbe dont il a été question plus haut se confonde entièrement avec une hyperbole équilatère.

Afin de faciliter les calculs, j'ai établi le tableau suivant à l'aide des données précédentes.

Sur ce tableau on indique la quantité de mannite qui correspond à une déviation polarimétrique donnée, les observations étant faites avec la lumière jaune, dans le tube de 50 centimètres et à la température de 16°.

| DÉVIATION
pola-
rimétrique. | MANNITE
dans 50 ^{cc} . | DIFFÉRENCES | DÉVIATION
pola-
rimétrique. | MANNITE
dans 50 ^{cc} . | DIFFÉRENCES |
|-----------------------------------|------------------------------------|-------------|-----------------------------------|------------------------------------|-------------|
| 0° 0' | 0,000 | | 3° 0' | 0,000 | 0,062 |
| 10 | 0,048 | 0,048 | 40 | 1,080 | 0,080 |
| 20 | 0,097 | 0,049 | 50 | 1,460 | 0,080 |
| 30 | 0,146 | 0,049 | 10 | 1,240 | 0,084 |
| 40 | 0,195 | 0,049 | 20 | 1,324 | 0,089 |
| 50 | 0,244 | 0,049 | 30 | 1,413 | 0,111 |
| 1° 0 | 0,293 | 0,051 | 40 | 1,502 | 0,143 |
| 10 | 0,341 | 0,052 | 50 | 1,613 | 0,120 |
| 20 | 0,396 | 0,052 | 10 | 1,726 | 0,120 |
| 30 | 0,448 | 0,052 | 20 | 1,846 | 0,140 |
| 40 | 0,500 | 0,062 | 30 | 1,966 | 0,444 |
| 50 | 0,562 | 0,063 | 40 | 2,106 | 0,085 |
| 2° 0 | 0,625 | 0,063 | 50 | 2,250 | 0,104 |
| 10 | 0,688 | 0,063 | 15 | 2,335 | 0,132 |
| 20 | 0,751 | 0,063 | 20 | 2,439 | 0,171 |
| 30 | 0,814 | 0,062 | 25 | 2,571 | 0,233 |
| 40 | 0,876 | 0,062 | | | |
| 50 | 0,938 | 0,062 | | | |

On a vu plus haut qu'au delà de 5° les poids de mannite des solutions mannito-boraciques peuvent être considérés comme liés aux déviations polarimétriques correspondantes par l'équation

$$y = \frac{43,407}{353,14 - x} + 1,433.$$

Pour $x = 353,14$, cette équation donne $y = \infty$. C'est-à-dire que le mélange de borax (1^{er},400) et de mannite dissous dans 50 centimètres cubes, ne peut avoir un pouvoir rotatoire supérieur à 5°53' environ, quelque grande que soit la quantité de mannite dans la solution. Pratiquement, cette quantité est du reste limitée par le coefficient de solubilité de cet alcool dans la solution boracique.

M. D. Klein (1), en ajoutant des quantités variables de borax à de la mannite dissoute est arrivé à ce résultat qu'au delà du rapport d'une molécule de borax pour deux de mannite, une nouvelle addition de borax se comporte sensiblement comme une addition d'un corps inactif. M. Klein pense que ce rapport est celui exigé par la combinaison mannito-boracique active qui se forme dans la solution.

Dans notre cas, le rapport moléculaire trouvé par M. Klein correspond à 1^{er},400 de borax pour 2^{er},528 de mannite, la solution

(1) C. R., t. 86, p. 826.

occupant un volume de 50 centimètres cubes à 16°. Un pareil mélange a, d'après la formule précédente, un pouvoir rotatoire de 5°13',5 nombre inférieur, d'environ un demi degré, au nombre limite 5°53' trouvé plus haut.

Peut-être la différence entre ces deux derniers nombres est-elle simplement due à une différence de dilution des solutions dans les expériences de M. Klein et les miennes ?

Quoi qu'il en soit, ces résultats nous montrent que pour doser la mannite dans ses solutions boraciques par la méthode optique, il faut qu'il n'y ait pas plus de 2^{gr},5 à 3 grammes au plus de ce sucre dans 50 centimètres cubes. Au delà de 3 grammes, les indications polarimétriques deviennent pratiquement illusoires.

Ces dosages ne seront du reste exacts qu'à la condition que la mannite ne soit pas mélangée à des corps dont le pouvoir rotatoire est modifié par la présence du borax ou qui modifient l'action du borax sur la mannite.

Pour déterminer l'influence, sur ces dosages, des composés qui se trouvent normalement, ou qui pourraient se rencontrer à côté de la mannite dans un vin décoloré par le noir animal et neutralisé ensuite par la soude, j'ai fait les expériences réunies dans le tableau suivant :

| COMPOSÉS EXPÉRIMENTÉS. | POIDS
du composé
dans
50 cent. cubes
de
solution. | DÉVIATION DU PLAN
de polarisation, vers 16°. | | DIFFÉRENCE. |
|---------------------------------------|--|---|--|-------------|
| | | Avant addi-
tion
de borax. | Après addi-
tion de 1 ^{gr} ,5
de borax. | |
| Sel de Seignette, sec. | gr
0,619 | + 1° 51',8 | + 1° 54',4 | + 0° 2',6 |
| Malate neutre de sodium. | 0,593 | — 0 25 4 | — 0 10 9 | + 0 14 5 |
| Lactate de soude (1, sec. | 1,586 | 0 | 0 | 0 |
| Glycérine. | 1,360 | 0 | 0 | 0 |
| Saccharose. | 2,085 | +13 41 6 | +12 33 | — 1 9 6 |
| Mem. | 0,344 | + 1 37 6 | + 1 36 8 | — 0 8 8 |
| Sacre interverti. | 2,091 | — 4 15 3 | — 0 29 8 | + 3 45 5 |
| Mem. | 0,667 | — 1 34 2 | — 0 56 4 | + 0 37 8 |
| Glucose commercial. | » | +26 28 9 | +23 23 3 | — 3 5 6 |
| Mem. | » | + 6 40 | + 5 13 2 | — 1 26 8 |
| Mem. | » | + 3 15 9 | + 2 27 8 | — 0 48 1 |
| Dextrine précipitée par l'alcool. ... | 0,830 | +13 44 3 | +13 28 7 | — 0 15 6 |
| Mem. | 0,415 | + 6 54 | + 6 46 8 | — 0 7 2 |
| Gomme arabique. | 0,702 | — 1 35 2 | — 1 31 5 | + 0 3 7 |
| Dulcite (fus. à 186-187°). | 1,000 | + 4 9 | 4 3 | — 0 0 6 |

(1) Acide lactique de fermentation.

Ainsi les sucres doivent tout d'abord être éliminés par fermentation. Il est également nécessaire de remplacer la décoloration par le noir animal par celle au sous-acétate de plomb, pour éliminer les acides tartrique et malique dont le pouvoir rotatoire des sels est plus ou moins modifié en présence du borax.

Cependant quand la mannite et le borax se trouvent mélangés à un ou plusieurs autres corps à fonction alcoolique, il doit se former relativement moins du composé mannito-boracique actif qu'avec la mannite pure, parce que, dans ce cas, l'action du sel doit se partager entre les différents alcools.

En particulier, ce cas se présente avec un mélange de mannite et de glycérine, corps inactif à la lumière polarisée, soit seul, soit en présence du borax, ainsi qu'on l'a vu plus haut et comme l'avait déjà trouvé M. Klein (1).

Une solution renfermant 2^{sr},003 de mannite par 50 centimètres cubes m'a donné, en présence de 1^{sr},400 de borax, une déviation du plan de polarisation de 4°43'; avec une autre solution, renfermant les mêmes poids de mannite et de borax dans 50 centimètres cubes, mais contenant, en outre, 1^{sr},87 de glycérine pure, la déviation n'a plus été que de 3°45',9, à la même température : soit près de 1° de moins que dans le premier cas.

Il résulte de ces observations que la déviation polarimétrique trouvée pour un vin après précipitation par le sous-acétate de plomb, traitement de la solution par l'hydrogène sulfuré, concentration du liquide, etc., devra être corrigée de l'influence de la glycérine, à moins d'éliminer cette dernière par un traitement à l'alcool absolu du résidu sirupeux : je reviendrai sur ce sujet dans une note ultérieure.

Enfin, comme le dosage de la mannite par la méthode optique que je propose devra surtout s'appliquer aux vins, il était nécessaire de m'assurer que la mannite du vin est identique à la mannite de la manne qui m'a servi à faire les expériences précédentes.

A cet effet, un certain volume d'un vin mannité naturel fut évaporé pour en expulser l'alcool et la majeure partie de l'acide acétique, puis, après avoir dilué le résidu, on l'additionna de sous-acétate de plomb ; la solution fut traitée par l'hydrogène sulfuré et le liquide évaporé au bain-marie à consistance sirupeuse ; après addition d'alcool absolu au sirop pour éliminer la glycérine, etc., le résidu fut soumis à six cristallisations successives dans l'alcool à 85°, puis encore à une dernière cristallisation dans l'eau après décoloration complète par le noir pur.

(1) *Loc. cit.*, p. 828.

On a ainsi obtenu des aiguilles incolores, d'un goût sucré, fusibles, après dessiccation à 110°, à 166°3 (moyenne de trois déterminations; nombre corrigé), et dont la solution aqueuse, neutre au tournesol, ne réduisait pas la liqueur de Fehling, même après chauffage pendant une demi-heure avec de l'acide chlorhydrique dilué, au bain-marie bouillant. 0^{gr},520 de ces cristaux dissous dans 50 centimètres cubes d'eau ont donné une solution dont le pouvoir rotatoire était inappréciable dans le tube de 500 millimètres. Enfin, en présence de 1^{gr},4 de borax, 1^{gr},006 de ces cristaux dans 50 centimètres cubes avaient un pouvoir rotatoire de + 3° 0',3 à 16° de température, alors que, dans les mêmes conditions, la mannite de la manne m'a donné + 3° 0',8.

L'eau-mère alcoolique provenant des cinq dernières cristallisations du produit précédent a été distillée, puis le résidu évaporé à sec et soumis à cinq cristallisations dans l'alcool à 85°, plus une dernière cristallisation dans l'eau après décoloration par le noir. Le produit ainsi obtenu était identique au premier; en particulier, il m'a donné :

| | |
|--|---------|
| Point de fusion (2 déterminations)..... | 166°1 |
| Pouvoir rotatoire de 0 ^{gr} ,506 en présence de
1 ^{gr} ,4 de borax (10 lectures)..... | 1°40',7 |
| 0 ^{gr} ,506 de mannite de la manne donnent..... | 1°41',1 |

D'un autre échantillon de vin mannité naturel, d'une provenance différente de celle de l'échantillon précédent, on a extrait la mannite en suivant la même méthode.

Les cristaux ainsi obtenus dans une première cristallisation (A), et ceux provenant des eaux-mères alcooliques (B) présentaient encore tous les caractères de la mannite ordinaire.

En ce qui concerne le point de fusion de ces cristaux et leur pouvoir rotatoire en solution pure ou boracique, on a obtenu les résultats suivants :

| | A. | B. |
|---|---------|---------|
| Point de fusion..... | 166° | 165°,5 |
| Pouvoir rotatoire de la solution pure (2 ^{gr} ,309 dans
50 ^{cc}) (1)..... | —4'1 | » |
| Pouvoir rotatoire en présence de 1 ^{gr} ,4 de borax
(2 ^{gr} ,003 de mannite pour l'échantillon A et 0 ^{gr} ,506
pour l'échantillon B)..... | 1°42',2 | 1°39',8 |
| Pouvoir rotatoire de la mannite ordinaire dans les
mêmes conditions..... | 4°42',8 | 1°41',1 |

(1) D'après les observations de M. Bouchardat (*C. R.*, t. 80, p. 122), une solution aqueuse de mannite de cette richesse aurait un pouvoir rotatoire égal à $\frac{-15' \times 5 \times 4,618}{100} = -3'5$, nombre égal, à 1' près, au nombre trouvé.

Les résultats obtenus dans ces derniers essais prouvent donc :

- 1° Que la mannite du vin est identique à la mannite de la manne;
- 2° Que dans les vins expérimentés il n'y avait pas, outre la mannite, de quantités notables d'autres sucres peu solubles dans l'alcool et l'eau, à froid, et non précipitables par le sous-acétate de plomb.

Les déterminations qui précèdent s'appliquent ainsi à la mannite du vin, et l'on pourra se fonder sur ces expériences soit pour doser directement ce sucre dans les vins, dans des conditions encore à préciser, soit pour déterminer la richesse en mannite, ou pour vérifier la pureté du précipité cristallin obtenu en dosant ce corps par cristallisation.

N° 62. — Correction dans la détermination du titre d'une liqueur tenant en suspension un précipité. Application à la saccharimétrie; par M. E. LENOBLE (de Lille) (1).

Toutes les fois qu'on veut doser une substance dissoute dans une liqueur tenant en suspension un précipité, le résultat est entaché d'une erreur, si on ne tient pas compte du volume occupé par le précipité; car la substance, considérée comme répartie dans un volume V , ne l'est en réalité que dans la solution qui occupe le volume $V - P$, P étant le volume du précipité. Donc, le résultat est inexact; la richesse obtenue est trop forte.

Dans le cours de nos observations, nous ne considérons que des mélanges homogènes, dans lesquels les particules du précipité n'accumulent et ne retiennent aucunement la matière à doser.

Pour corriger les résultats, il faudrait donc évaluer P , le volume du précipité. Or, cette détermination présente de sérieuses difficultés, elle est même impossible dans la plupart des cas; d'ailleurs, pour être rigoureuse, cette détermination devrait être faite pour chaque analyse; ce qui compliquerait singulièrement l'opération du dosage.

Cette cause d'erreur a été souvent signalée par les chimistes et dans quelques cas particuliers, notamment dans la détermination polarimétrique de la richesse saccharine des betteraves et des sucres, on a proposé pour tenir compte de cette erreur, l'emploi d'un coefficient de correction. Par exemple : dans l'analyse des betteraves, on conseille d'étendre le volume de liquide à 101 cen-

(1) Le principe de cette correction et la première méthode nous ont été indiqués par M. J. Bernard, raffineur à Lille.

timètres cubes au lieu de 100 centimètres cubes; d'autres fois la correction ne s'élève qu'à 0^m,4 0/0.

Nous pouvons affirmer que cette correction est insuffisante, le plus souvent inexacte et dans tous les cas approximative. Par conséquent, jusqu'à présent on n'a signalé aucune méthode permettant de tenir exactement compte de l'erreur en question.

Les formules de correction que nous proposons résolvent le problème mathématiquement; elles s'appliquent donc à tous les cas possibles.

Nous distinguerons deux modes opératoires.

PREMIÈRE MÉTHODE

Ce procédé peut être appliqué dans les laboratoires possédant une machine quelconque à faire le vide : trompe aspirante, machine Carré, etc. Une petite installation, très simple, consiste, lorsque le laboratoire est situé à un étage, à prendre un récipient hermétiquement clos, muni de trois tubulures fermées par des robinets.

La première tubulure communique avec une pression d'eau;

La seconde, par l'intermédiaire d'un tube de plomb long et étroit est en relation avec un réservoir plein d'eau situé à 11 mètres en contre-bas de l'appareil, un simple seau peut suffire;

La troisième est reliée aux appareils dans lesquels on veut faire le vide.

Pour se servir de cet instrument, on commence par remplir d'eau le réservoir, puis après avoir fermé les robinets de la première et de la troisième tubulure, on établit la communication avec le réservoir inférieur. L'eau s'écoule et s'arrête à environ 10^m,30 du sol, en produisant dans le réservoir un vide satisfaisant pour un grand nombre de besoins et rendant un excellent service dans l'opération que nous allons décrire.

On se procure une burette de Mohr, à la partie inférieure de laquelle on adapte un petit tube cylindrique, ouvert à ses deux extrémités et muni inférieurement de plusieurs doubles de papier à filtrer, solidement attachés par un fil; la partie supérieure de la burette communique avec l'appareil à faire le vide.

Le mélange à analyser étant prêt, on le laisse en repos quelques instants pour permettre la séparation de la majeure partie du précipité, puis à l'aide de la burette on prélève, par aspiration, une certaine quantité de liquide, qui est parfaitement clair, puisqu'il vient d'être filtré. On interrompt la communication avec l'appareil

à faire le vide, puis on fait écouler, dans un vase quelconque, un volume exactement connu de liquide, qui sert à faire une première analyse. Le reste du liquide est remis dans le flacon jaugé et, à l'aide d'eau distillée récemment bouillie, on lave soigneusement la burette et le tube intérieurement et extérieurement de manière à enlever complètement les parcelles du précipité qui pourraient y adhérer.

Si le volume du liquide prélevé est assez considérable et pour la sensibilité de la méthode, il est avantageux de lui donner une assez grande importance: $1/3$ à $1/2$ du volume total par exemple, la quantité d'eau dont on dispose est largement suffisante pour laver méthodiquement l'appareil et éliminer toute trace du précipité.

On complète ensuite le volume primitif, on agite énergiquement puis on filtre sur un filtre quelconque. On prélève ainsi une quantité suffisante de liquide clair, à l'aide duquel on procède à une seconde analyse.

Nous possédons, par conséquent, deux résultats et nous n'avons que deux inconnues: le titre cherché et le volume du précipité; nous pouvons donc résoudre le problème proposé.

Appelons :

x , la richesse centésimale cherchée;

K , la quantité réelle de matière contenue dans le volume total;

V , le volume total se composant de la solution et du précipité;

S , le volume de la solution;

P , le volume du précipité;

L , le volume de liqueur, prélevé pour la première analyse;

A , le premier résultat 0/0;

B , le deuxième résultat 0/0.

Nous aurons successivement :

$$V = S + P; \quad \text{puis} \quad \frac{A \times S}{100} = K \quad \text{et} \quad S = \frac{100K}{A}.$$

Après le prélèvement du volume L , il reste dans le ballon :

$$K - \frac{KL}{S} \text{ de substance} \quad \text{ou} \quad \frac{K}{S}(S - L)$$

$$\text{donc} \quad \frac{B \times S}{100} = \frac{K}{S}(S - L),$$

remplaçons S sur sa valeur trouvée précédemment, nous aurons :

$$\frac{B100^2 K^2}{A^2} = 100K \left(\frac{100K}{A} - L \right)$$

et
$$B100K = 100KA - A^2L,$$

d'où on tire :

$$K = \frac{A^2L}{100(A-B)} \quad \text{et} \quad x = \frac{A^2L}{V(A-B)}.$$

Cette formule s'applique particulièrement à la saccharimétrie optique, dans laquelle on est presque toujours obligé de produire d'abondants précipités, afin d'obtenir une décoloration suffisante des liqueurs.

A et B représentent alors les degrés saccharimétriques lus directement sur le cercle gradué, quand on a opéré avec la prise d'essai normale.

DEUXIÈME MÉTHODE

Tous les laboratoires ne sont pas munis d'appareils à faire le vide ; de plus, il est quelquefois fort difficile, si pas impossible, d'obtenir, par aspiration directe, un liquide absolument limpide et complètement dépourvu de précipité. En outre, le réglage du vide est une opération assez délicate ; une aspiration trop brusque peut déterminer l'entraînement d'une partie du liquide et, par conséquent, nécessiter une nouvelle opération.

Pour obvier à ces inconvénients, nous proposons la méthode suivante qui, tout en étant rigoureusement exacte, facile à exécuter, présente, peut-être, l'inconvénient d'exiger trois dosages au lieu de deux. Mais on n'hésitera pas, dans bien des cas, pour obtenir un résultat précis, à multiplier les opérations qui, d'ailleurs, peuvent être très rapidement exécutées. Dans la saccharimétrie optique, par exemple, on peut employer trois tubes et faire successivement, en un temps très court, les trois observations.

Voici comment il convient d'opérer :

On choisit deux petits filtres de même volume, ce qui s'obtient aisément en découpant, à l'aide d'un calibre, dans une même feuille de papier, deux filtres d'égale surface.

Dès qu'on possède un volume V du mélange, on en filtre une partie sur l'un des petits filtres et on note exactement le volume du liquide filtré qui sert pour un premier dosage.

On introduit dans le vase jaugé le filtre et son contenu ; à l'aide d'eau distillée, on lave convenablement l'entonnoir et l'agitateur,

puis on complète le volume primitif V , on agite énergiquement et on procède à une seconde filtration, sur le deuxième filtre préparé. Le liquide filtré est employé pour la seconde analyse.

On introduit de nouveau ce second filtre dans le flacon, on complète le volume V , on agite et on filtre, cette fois sur un filtre quelconque, ce qui nous donne une liqueur à l'aide de laquelle on fera le troisième dosage.

Nous avons trois résultats, il y a trois inconnues : le titre cherché, le volume du précipité et le volume de l'un des filtres ; le problème peut donc être résolu.

Conservons à x , K , V , S , P , L , A et B les mêmes désignations que précédemment ;

Appelons :

F , le volume de l'un des filtres ;

L' , le volume du second liquide ;

C , le troisième résultat 0/0.

Nous aurons successivement :

$$V = S + P, \quad \frac{A \times S}{100} = K. \quad (1)$$

Après la première analyse, il reste dans le mélange :

$$K - \frac{KL}{S} \quad \text{ou} \quad \frac{K}{S}(S - L) \text{ de substance ;}$$

mais

$$V = S' + P + F,$$

le volume de la solution est diminué du volume du filtre. Donc

$$\frac{B \times S'}{100} = \frac{K}{S}(S - L). \quad (2)$$

On prélève L' de liquide, il reste :

$$\frac{K}{S}(S - L) - \frac{K(S - L)L'}{SS'} \text{ de matière} \quad \text{ou} \quad \frac{K(S - L)(S' - L')}{SS'}$$

donc puisque $V = S' + P + 2F$, on a :

$$\frac{C \times S'}{100} = \frac{K(S - L)(S' - L')}{SS'}. \quad (3)$$

Comparons les différentes expressions du volume total que nous venons de trouver :

$$V = S + P$$

$$V = S' + P + F$$

$$V = S'' + P + 2F,$$

nous tirons :

$$S + P = S' + P + F, \quad F = S - S';$$

$$S' + P + F = S'' + P + 2F, \quad F = S' - S'';$$

et
$$S - S' = S' - S''.$$

Remplaçons dans cette équation S, S', S'' , par leurs valeurs tirées des équations (1), (2) et (3), nous aurons successivement :

$$S = \frac{100K}{A},$$

$$S' = \frac{100K - AL}{B},$$

$$S'' = \frac{100K - AL - BL'}{C},$$

$$\frac{100K}{A} - \frac{100K - AL}{B} = \frac{100K - AL}{B} - \frac{100K - AL - BL'}{C},$$

$$K = \frac{A}{100} \left(\frac{ABL + B'L' - 2ACL}{BC + AB - 2AC} \right).$$

Il est très facile de prendre $L' = L$ dans ce cas la formule devient :

$$K = \frac{AL}{100} \left(\frac{B(A + B) - 2AC}{B(A + C) - 2AC} \right),$$

et la proportion 0/0 :

$$x = \frac{AL}{V} \left(\frac{B(A + B) - 2AC}{B(A + C) - 2AC} \right).$$

Modification à la seconde méthode. — Les laboratoires pouvant produire le vide pourront modifier ainsi qu'il suit la seconde méthode.

Ils mesureront directement le volume de l'un des filtres et, dans ces conditions, deux analyses suffiront puisqu'il ne restera plus que deux inconnues : le titre du mélange et le volume du précipité.

Pour évaluer le volume d'un filtre, on introduit dans une burette de Mohr ou dans une éprouvette graduée, à petit diamètre, une certaine quantité d'eau récemment bouillie, on fait le vide, on ramène la pression ordinaire et on lit le volume occupé par l'eau distillée ; soit v ce volume. Cela fait, on immerge complètement le filtre, on fait le vide pour chasser l'air adhérent et on lit de nouveau le volume après avoir laissé rentrer librement l'air atmosphérique ; soit v' le nouveau volume.

L'augmentation de volume $v' - v$ donne le volume F du filtre.

Dans ce cas, il suffit de deux observations et les formules se modifient de la façon suivante :

$$\begin{aligned} V &= S + P, & \frac{A \times S}{100} &= K, \\ V &= S' + P + F, & \frac{B \times S'}{100} &= \frac{K(S - L)}{S}, \\ \frac{100K}{A} &= \frac{100K - AL}{B} + F, \\ K &= \frac{A}{100} \left(\frac{AL - BF}{A - B} \right), \\ x &= \frac{A}{V} \left(\frac{AL - BF}{A - B} \right). \end{aligned}$$

Comme nous le disions au commencement, ces formules de correction sont applicables à tous les genres d'analyses.

Il sera principalement intéressant et même indispensable de s'en servir, pour la détermination de la richesse saccharine des betteraves, par les nouveaux procédés Pellet qui consistent à introduire dans le flacon jaugé, directement la pulpe de la betterave qui occupe un volume appréciable et dont il est absolument impossible de tenir compte, par l'emploi d'un coefficient uniforme de correction.

De même, ces formules devraient être employées pour la détermination de la richesse saccharine des produits de raffinerie, pour lesquels le raffineur est imposé, d'après leur richesse en sucre, déterminée par la méthode habituelle, laquelle, avons-nous dit, donne constamment des résultats trop élevés.

Les différences peuvent, dans certains cas, s'élever jusqu'à 10 0/0.

Voici les résultats de deux analyses, faites sur des produits de raffinerie et obtenus à l'aide du second procédé (3 observations).

| | | |
|----------------|--------|-------|
| 1 ^a | A..... | 70.76 |
| | B..... | 41.69 |
| | C..... | 24.46 |

$$L = 40^{cc}; \quad x = 60.31.$$

Différence : 2.45 0/0.

On déduit de ces résultats :

| | |
|--------------------------|------------------------|
| Volume du précipité..... | P = 3,46 ^{cc} |
| Volume du filtre..... | F = 0,58 |

LAMBERT. — PERTE DE CHARGE DE L'ACIDE SULFURIQUE. 343

2^e Masse cuite. — On a pesé 16^{gr},20 et on a fait $V = 200^{\circ\circ}$.

| | |
|--------|-------|
| A..... | 30.90 |
| B..... | 23.02 |
| C..... | 17.07 |

$$L = 50^{\circ\circ}; \quad x = 29.17.$$

Différence : 1.73 0/0.

Volume du précipité..... $P = 41^{\circ\circ},2$

Mais il convient de doubler ces résultats, afin d'obtenir le titre exact, puisque nous avons fait 200 centimètres cubes au lieu de 100 centimètres cubes.

Les résultats définitifs sont :

| | |
|--------|-------|
| A..... | 61.8 |
| x..... | 58.34 |

Soit une différence de 3,46 0/0 sur la masse totale et de 5,93 sur la teneur réelle en sucre.

CHIMIE INDUSTRIELLE.

N° 63. — Perte de charge de l'acide sulfurique dans les tuyaux en plomb ; par M. A. LAMBERT, ingénieur des établissements Kuhlmann.

J'ai été chargé, en août 1890, d'étudier l'installation d'un tuyautage en plomb devant servir à envoyer l'acide sulfurique d'un point à un autre des usines Kuhlmann, de la Madeleine-lez-Lille ; ce tuyautage devant avoir un très grand développement, il était nécessaire de bien établir ses dimensions, pour n'avoir ni un écoulement trop lent, ni un capital inutile de plomb dans cette construction. Des expériences préliminaires m'avaient prouvé que les formules servant à l'étude des conduites d'eau n'étaient pas applicables dans ce cas spécial, aussi ai-je cru devoir faire immédiatement des expériences plus précises. Je me hâte de dire que les formules trouvées ne sont pas d'une exactitude mathématique, surtout celles concernant la perte de charge dans les tuyaux, mais elles sont applicables en toute rigueur dans les limites des expériences. Ces limites comprennent d'ailleurs tous les cas de la pratique.

La formule théorique pour l'étude de l'écoulement d'un fluide est $v^2 = 2gh$; la pratique prouve que toute la hauteur de charge, h , n'est pas utilisée pour donner une vitesse, v , au fluide; une partie est perdue à cause des résistances que le fluide rencontre dans son parcours; nous pouvons dire que la formule pratique est de la forme $v^2 = \frac{2gh}{1+R}$; ce coefficient R dépend :

1° De la résistance due au passage du fluide du vase qui le contient, dans l'orifice d'écoulement ;

2° De la résistance due aux coudes du tuyautage ;

3° De la résistance due aux frottements contre les parois du tuyautage ;

4° Des résistances diverses (robinets, valves, etc.) qui peuvent se trouver dans le parcours du fluide. Nous ne nous occuperons point de ces dernières.

Nous pouvons donc poser :

$$R = z_1 + z_2 + z_3 + z_4.$$

z_1 étant la partie de R se rapportant à la résistance d'entrée du fluide dans le tuyau.

z_2 étant la partie de R se rapportant à la résistance due aux coudes brusques.

z_3 étant la partie de R se rapportant à la résistance due aux coudes arrondis.

z_4 étant la partie de R se rapportant à la résistance due au frottement dans les tuyaux.

D'autre part, on peut poser :

$$z_4 = \lambda \frac{l}{d},$$

en d'autres termes, cette partie de la résistance est proportionnelle au diamètre du tuyau.

La formule générale devient donc :

$$h = \left(1 + z_1 + z_2 + z_3 + \lambda \frac{l}{d} \right) \frac{v^2}{2g}.$$

Étude du coefficient z_4 . — Pour étudier ce coefficient, nous nous sommes servis d'un réservoir cylindrique de 1^m,20 de diamètre et de 2^m,35 de hauteur, portant à sa partie inférieure, sur le côté, des bouts de tuyaux de 10 centimètres de longueur et de diamètres différents; le vase étant plein d'acide à 60° Baumé, on ouvrait la

tubulure à étudier et on observait le temps, t , nécessaire pour obtenir un abaissement de niveau déterminé. Dans ce cas particu-

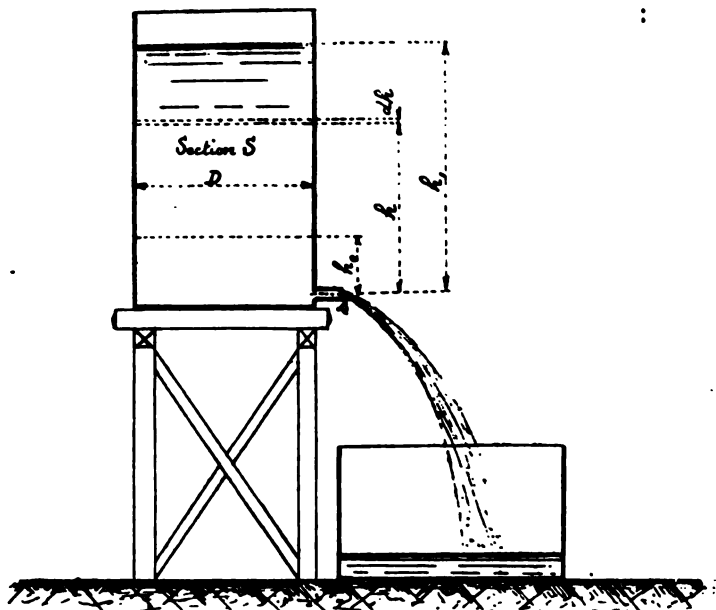


Fig. 1.

lier, nous n'avons qu'une seule résistance, celle d'entrée du liquide dans l'orifice d'écoulement ; z_2 et z_3 sont nuls et $\lambda \frac{l}{d}$ est négligeable, par conséquent notre formule devient :

$$h = (1 + z_1) \frac{v^2}{2g},$$

en dérivant, nous avons :

$$gdh = (1 + z_1) v dv.$$

Mais $Sdh = dQ$, quantité de liquide qui s'écoule dans le temps élémentaire, dt ; or, cette quantité est aussi :

$$dQ = svdt.$$

Nous avons ainsi successivement :

$$dh = \frac{s}{S} v dt,$$

$$dv = \frac{gs}{S(1 + z_1)} dt.$$

Et, en intégrant :

$$\frac{gs}{S(1+z_1)} t_1 = (v_1 - v_0).$$

Mais :

$$v_1 = \sqrt{\frac{2gh_1}{1+z_1}} \quad \text{et} \quad v_0 = \sqrt{\frac{2gh_0}{1+z_1}}.$$

nous trouvons en substituant :

$$(1) \quad t_1 = \frac{2S}{s} \sqrt{\frac{1+z_1}{2g}} \{ \sqrt{h_1} - \sqrt{h_0} \}.$$

Telle est l'expression du temps *pratiquement* nécessaire pour passer du niveau h_1 au niveau h_0 .

En partant de la formule $v^2 = 2gh$, nous trouverions d'une façon semblable que le temps *théoriquement* nécessaire pour passer du niveau h_1 au niveau h_0 serait :

$$(2) \quad t = \frac{2S}{s} \sqrt{\frac{1}{2g}} \{ \sqrt{h_1} - \sqrt{h_0} \}.$$

En divisant l'égalité (1) par l'égalité (2) et en élevant au carré, nous avons :

$$(3) \quad 1 + z_1 = \left(\frac{t_1}{t} \right)^2.$$

Nos essais nous permettaient d'observer très exactement t_1 , h_1 et h_0 ; les quantités S et s étant connues, nous pouvions donc calculer z_1 .

Les essais ont été faits avec des orifices de 35, de 40, de 45 et de 50 millimètres de diamètre, à raison de trois essais pour chaque dimension; les résultats ont été très concordants; le maximum a été de 0,700 et le minimum 0,670, avec une moyenne $z_1 = 0,686$. Dans les mêmes conditions, on a pour l'eau un chiffre dix fois plus faible.

Coudes brusques à 90° et à 60°. — Les essais ont été faits de la même façon que pour l'étude de z_1 . Dans ce second cas, on a :

$$h = (1 + z_1 + z_2) \frac{v^2}{2g}.$$

Et on arrive à la formule :

$$1 + z_1 + z_2 = \left(\frac{t_1}{t} \right)^2.$$

Comme z_1 est déjà connu, on trouve facilement z_2 , lorsqu'on a déterminé t_1 , h_1 et h_0 et que l'on a calculé t .

Les diamètres intérieurs de tuyaux coudés étaient aussi 35, 40, 45 et 50 millimètres, et j'ai fait aussi 12 expériences pour les coudes à 90°, mais 9 seulement pour les coudes à 60°.

Les résultats ont été :

| | |
|-------------------------------------|---------------|
| Coudes à 90°, moyenne obtenue | $z_2 = 2,525$ |
| Coudes à 60°, moyenne obtenue | $z_2 = 0,925$ |

La résistance de l'eau est donnée par une formule de la forme :

$$z_2 = A \sin^2 \frac{\delta}{2} + B \sin^4 \frac{\delta}{2}.$$

Si nous déterminons A et B pour l'acide sulfurique, nous trouvons :

$$z_2 = 2,366 \sin^2 \frac{\delta}{2} + 5,224 \sin^4 \frac{\delta}{2}.$$

Coudes arrondis. — Dans ce cas, nous avons comme formule pour la détermination de z_3 :

$$1 + z_1 + z_3 = \left(\frac{t_1}{t}\right)^2.$$

Connaissant z_1 on trouvera facilement z_3 . Les résultats obtenus sont les suivants :

| | |
|--|---------------|
| Rayon de courbure : 15 ^{cm} ; diamètre intérieur 35 ^{mm} | $z_3 = 0,814$ |
| — — — 40 | $z_3 = 0,797$ |
| — — — 45 | $z_3 = 0,798$ |

La moyenne a été $z_3 = 0,803$. Nous n'avons pas étudié les autres rayons de courbure.

Étude du coefficient λ . — Les essais étaient beaucoup plus délicats, aussi en ai-je fait un plus grand nombre, 5 avec chaque tuyau de 35, de 40, de 45 et de 50 millimètres de diamètre.

L'installation du tuyautage était très simple ; la figure 2 en donne une idée.

Le réservoir étant rempli jusqu'au niveau N', on observait le temps nécessaire pour passer du niveau N' à un autre niveau N'' ; les hauteurs respectives de ces niveaux au-dessus de l'orifice d'écoulement étaient h' et h'' . On connaissait d'ailleurs pour chaque essai : le diamètre D du réservoir R et, partant sa section, ainsi

que le diamètre et la longueur du tuyautage étudié. Je m'étais arrangé de façon à avoir toujours les mêmes valeurs pour h' et h'' , de sorte que chaque groupe de 5 essais me donnait une moyenne pour la durée d'écoulement du volume $S (h' - h'')$ d'acide. Il s'agissait donc de déterminer la valeur du coefficient λ au moyen des 4 résultats obtenus.

Dans le parcours étudié, il n'y a d'autres résistances que celle d'entrée du liquide dans le tuyau et celle du tuyautage même, l'équation qui doit être vérifiée à chaque instant est donc :

$$(4) \quad 2gh = \left(1 + z_1 + \lambda \frac{l}{d}\right) v^2.$$

Nous avons commencé par étudier nos essais en supposant que la valeur de λ était

$$\lambda = a_1 + \frac{b_1}{\sqrt{v}},$$

a_1 et b_1 étant des constantes, nous n'avons pas réussi; ensuite nous avons supposé

$$(5) \quad \lambda = a + \frac{b}{v},$$

a et b étant aussi des constantes; cette formule est exacte, comme nous allons le voir bientôt.

Transformons (4) en y introduisant la valeur de λ .

$$(6) \quad 2gh = \left(1 + z_1 + a \frac{l}{d}\right) v^2 + \frac{bl}{d} v.$$

Il est évident que h et v étant de variables et les autres quantités des constantes, pour un même essai, on aura :

$$(7) \quad 2gdh = 2 \left(1 + z_1 + a \frac{l}{d}\right) v dv + \frac{bl}{d} dv.$$



Eig. 2.

Mais la quantité élémentaire de liquide qui s'écoule pendant un temps dt est :

$$dq = sv dt,$$

et de même

$$dq = S dh,$$

donc :

$$(8) \quad dh = \frac{sv}{S} dt.$$

Notre équation (7) devient donc :

$$\frac{2gs}{S} t = 2 \left(1 + z_1 + a \frac{l}{d} \right) dv + \frac{bl}{d} \frac{av}{v}.$$

En intégrant depuis $v = v''$ jusqu'à $v = v'$ nous aurons :

$$(9) \quad \frac{2gs}{S} t = 2 \left(1 + z_1 + a \frac{l}{d} \right) (v' - v'') + \frac{bl}{d} \log n \frac{v'}{v''}.$$

Mais v' et v'' peuvent être remplacées par des fonctions de h' et h'' en tenant compte de l'égalité (6).

Nos essais nous donnent donc 4 équations à 2 inconnues qui doivent être vérifiées simultanément; ces équations sont beaucoup trop compliquées pour être résolues directement, aussi a-t-il fallu procéder par approximations successives.

Voici les valeurs trouvées :

$$\begin{aligned} a &= 0, \\ b &= 0,042001. \end{aligned}$$

La valeur de λ est donc :

$$(10) \quad \lambda = \frac{v}{0,042001}.$$

La vitesse du liquide a donc une importance beaucoup plus grande dans le cas de l'acide sulfurique que dans le cas de l'eau.

Nous ne pouvons garantir l'exactitude de cette formule que pour des vitesses comprises dans les limites de nos expériences; ces limites sont $v = 0^m,10$ jusqu'à $v = 2^m,50$; en pratique, on ne les dépasse jamais, d'après ce que nous avons pu voir.

Pour calculer les conduites d'eau, on se sert généralement de tables toutes calculées qui se trouvent dans les aide-mémoire, de sorte que la formule

$$h = \left(1 + z_1 + z_2 + \dots + \lambda \frac{l}{d} \right) \frac{v^2}{2g},$$

pourrait être d'un maniement malaisé pour les personnes peu

habituées à s'en servir ; je vais donner quelques rapides indications sur son utilisation dans les divers cas.

Réservoir d'acide rempli à une hauteur constante, desservant un réservoir inférieur au moyen d'un tuyautage de longueur l . La hauteur de charge est constante et égale à h^m ; le tuyautage peut avoir plus ou moins de coudes, soit par exemple :

$$\begin{array}{lll} n_2 & \text{coudes brusques à } 60^\circ, \\ n'_2 & \text{— — — à } 90^\circ, \\ n_3 & \text{— arrondis.} \end{array}$$

Notre formule devient :

$$h = \left(1 + z_1 + n_2 z_2 + n'_2 z'_2 + n_3 z_3 + \lambda \frac{l}{d} \right) \frac{v^2}{2g}.$$

On connaît naturellement aussi le débit q en mètres cubes par seconde, et on a :

$$\frac{\pi d^2}{4} v = q.$$

En remplaçant λ et v par leurs valeurs, nous aurons :

$$h = \frac{8(1 + z_1 + n_2 z_2 + n'_2 z'_2 + n_3 z_3) q^2}{g \pi^2} \frac{1}{d^5} + \frac{4blq}{\pi} \frac{1}{d^3}.$$

Connaissant les coefficients de $\frac{1}{d^4}$ et de $\frac{1}{d^3}$, il est très facile de trouver d par trois ou quatre essais.

Réservoir d'acide se vidant dans un réservoir inférieur. La hauteur de charge est variable et passe de h_1 à h_2 . Il s'agit de savoir en combien de temps le niveau de l'acide baissera de $(h_1 - h_2)^m$ dans le réservoir supérieur, c'est-à-dire en combien de temps on aura débité $S(h_1 - h_2) = Q$ mètres cubes d'acide, S étant la section du réservoir supérieur.

Par la formule

$$2gh = (1 + z_1 + n_2 z_2 + n'_2 z'_2 + n_3 z_3) v^2 + \frac{bl}{d} v,$$

on trouve les vitesses v_1 et v_2 qui correspondent aux deux pressions h_1 et h_2 .

En dérivant la formule ci-dessus, on a :

$$2gdh = 2(1 + z_1 + n_2 z_2 + n'_2 z'_2 + n_3 z_3) v dv + \frac{bl}{d} v.$$

Mais, à chaque instant

$$svdt = Sdh,$$

s étant la section du tuyau dont le diamètre est d ; en remplaçant dh par sa valeur et en intégrant entre les limites v_1 et v_2 , nous avons :

$$\frac{2gs}{S} t = 2(1 + z_1 + n_2 z_2 + n'_2 z'_2 + n_3 z_3) (v_1 - v_2) + \frac{bl}{d} \log n \frac{v_1}{v_2}.$$

Si, avec un diamètre d , on trouvait que l'écoulement doit durer trop longtemps, on ferait le même calcul pour un diamètre plus grand et réciproquement.

Ces exemples suffisent pour montrer comment on doit opérer dans les divers cas de la pratique.

BIBLIOGRAPHIE.

M. Marius PRUD'HOMME vient de publier un volume sur la teinture et l'impression.

Cet ouvrage, qui fait partie de la collection Léauté, est divisé en douze chapitres comprenant, pour les trois premiers des généralités, pour les suivants les règles de la teinture et de l'impression : en garance ou alizarine, en indigo, en noir d'aniline, en couleur à l'albumine, en couleurs diverses d'aniline et en couleurs azoïques ; les trois derniers chapitres concernent les réserves et enlevages, les altérations des fibres et des tissus par suite de la teinture, de l'impression et enfin la solidité des couleurs.

Par sa division méthodique et sa concision même, cet ouvrage est destiné à rendre des services fréquents à tous ceux qui s'intéressent à ces questions, en leur rendant les recherches faciles sur les origines des procédés, leur application et leur théorie. S. K.

Les microbes et leur rôle dans la laiterie ; par **M. Ed. de FREUDENREICH**, directeur du laboratoire bactériologique de l'École de laiterie de la Rutti, à Berne. Un volume in-8°, Paris, chez Georges Carré, 1894.

M. de Freudenreich vient de publier un intéressant ouvrage sur les microbes et leur rôle dans la laiterie.

L'auteur retrace dans ce précis succinct avec beaucoup d'érudi-

tion et de clarté toute la bactériologie du lait et du fromage. Ce livre qui a paru également en allemand et en hongrois est appelé à rendre des services signalés à nos écoles d'agriculture et de laiterie.

PH. DE C.

Précis de Chimie industrielle ; par M. GUICHARD.

Le livre que M. Guichard présente au public rendra des services aux élèves des Écoles industrielles.

L'auteur s'est servi de la notation atomique. Sans démontrer les théories sur lesquelles elle est basée, il n'a eu en vue que son application à la pratique. Les formules de constitution ont été l'objet d'un développement spécial destiné à familiariser les élèves avec leur emploi.

Les corps ont reçu, dans cet ouvrage, les noms que leur assigne la nouvelle nomenclature internationale.

Tout en insistant sur les questions qui se rattachent plus spécialement à la chimie industrielle et à ses principes généraux, l'auteur embrasse à la fois la chimie minérale et la chimie organique, et passe en revue les éléments et leurs dérivés en adoptant la classification méthodique de Mendelejeff. Le chapitre des matières colorantes a reçu un développement spécial, bien justifié par son importance.

A. D.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 64. — Sur le tréhalose des champignons, à propos d'une note de M. Winterstein; par M. Em. BOURQUELOT.

M. Winterstein vient de publier une note assez étendue sur le tréhalose (1). La matière sucrée qu'il a étudiée a été retirée par lui du cèpe comestible desséché (*Boletus edulis* Bull.) et il ressort de la lecture de cette note qu'il s'est seulement proposé: d'une part, d'identifier le sucre du cèpe avec le tréhalose du tréhal, découvert, comme on sait, par M. Berthelot en août 1857, et, d'autre part, d'établir la nature du glucose produit par hydrolyse de ce sucre.

Comme M. Winterstein, dans l'historique qui précède l'exposé de ses expériences personnelles, ne mentionne pas les recherches que j'ai faites moi-même sur ces deux questions, je me trouve amené à les rappeler brièvement, après avoir fait remarquer que j'ai signalé la présence du tréhalose dans le cèpe comestible dès 1889 (2) et que, en 1891, la répartition de ce sucre dans les différents organes du même champignon a été de ma part l'objet d'un travail particulier (3).

A l'époque où j'ai commencé mes recherches sur les matières sucrées des champignons, l'identité du sucre octaédrique de ces végétaux avec le tréhalose de M. Berthelot semblait à peu près démontrée. Elle avait été affirmée par M. Müntz à la suite des importants travaux qu'il a publiés de 1873 à 1876 sur ce sujet et l'on peut dire que les arguments qu'il a fait valoir étaient suffisants,

(1) Zur Kenntniss der Trehalose (*Zeitschr. f. phys. Chemie*, t. 19, p. 70; 1894).

(2) Recherches sur les matières sucrées de quelques espèces de champignons [*Journ. de pharm. et de chim.* (5), t. 19, p. 369; 1889].

(3) Répartition des matières sucrées dans les différentes parties du cèpe comestible [*Comptes rendus*, séance du 23 novembre 1891, et *Journ. de pharm. et de chim.* (5), t. 24, p. 521; 1891].

sauf relativement à l'action de la levure de bière sur les deux sucres. En effet, M. Berthelot, en ajoutant de la levure à une solution aqueuse de tréhalose du tréhala, avait observé une fermentation lente et incomplète, tandis que M. Müntz n'avait obtenu de fermentation ni avec le tréhalose du tréhala, ni avec celui des champignons.

Voulant dissiper toute incertitude à cet égard avant de m'engager dans les recherches que j'avais en vue, j'ai repris tout d'abord l'étude comparative des deux sucres. Mes expériences n'ont fait que confirmer la conclusion générale de M. Müntz; mais elles ont donné raison à M. Berthelot sur la question de fermentescibilité, car les deux sucres fermentent toujours (lentement et incomplètement) en présence d'une levure jeune (1).

La question d'identité se trouvait donc définitivement résolue. M. Winterstein n'y a rien ajouté. Sa démonstration est plutôt moins complète que les précédentes, car s'il a vérifié l'exactitude des propriétés attribuées au tréhalose des champignons par les expérimentateurs qui l'ont devancé, il ne s'est pas occupé de la fermentescibilité de ce composé, laquelle n'a pas attiré son attention.

En ce qui concerne la nature des produits de l'hydrolyse du tréhalose des champignons, Mitscherlich avait constaté, dès 1857 (novembre), que la solution sucrée provenant de l'action prolongée de l'acide sulfurique dilué et bouillant sur le tréhalose de l'ergot de seigle qu'il venait d'isoler et qu'il avait appelé *mycose*, possédait un pouvoir rotatoire à peu près égal à celui d'une solution de sucre d'amidon de même concentration.

C'était un argument en faveur de l'identité du sucre formé et du dextrose; mais Mitscherlich fait remarquer dans son mémoire que cette solution s'était foncée durant l'opération, ce qui laissait quelque doute dans l'esprit et m'a amené à examiner de nouveau la question.

Au lieu d'effectuer le traitement à la température de l'ébullition, j'ai opéré à 105-106° sous pression. De cette façon, il m'a été possible de déterminer l'hydrolyse complète de la matière sucrée (tréhalose de l'Agaric poivré) en un temps relativement court (5 heures) et à l'aide d'une plus faible proportion d'acide (2 0/0); aussi la solution que j'ai obtenue était-elle presque incolore. En l'examinant au polarimètre et en l'analysant à la liqueur cupro-

(1) Les hydrates de carbone chez les champignons (*Bull. de la Soc. myc. de France*, t. 5, p. 147; 1889).

potassique, j'ai pu constater que le tréhalose était ainsi transformé en dextrose, comme l'avait supposé Mitscherlich et, de plus, qu'une molécule du premier de ces sucres donnait deux molécules du second (1).

Plus récemment, à la suite de la découverte d'un ferment soluble possédant la propriété d'hydrolyser le tréhalose (2), j'ai repris les mêmes expériences en me servant de ce ferment au lieu d'acide sulfurique et en opérant à la température du laboratoire. Les résultats ont été identiques à ceux que je viens de rappeler.

Je pouvais donc regarder la nature du sucre produit par hydrolyse du tréhalose des champignons comme suffisamment établie.

D'ailleurs, M. Maquenne, en 1891 (3), est revenu encore sur cette question. Il l'a étudiée en se basant sur la propriété que possèdent certains sucres de donner avec la phénylhydrazine des composés cristallisés parfaitement définis, désignés sous le nom d'*osazones*, propriété que j'avais moi-même mise à profit en 1889 pour déterminer la nature du glucose que l'on rencontre dans les champignons, surtout durant la maturation des spores (dextrose). M. Maquenne a constaté que l'osazone préparée avec le sucre provenant de l'hydrolyse du tréhalose du tréhalo était bien l'osazone du dextrose et, de plus, que la proportion d'osazone formée était égale à celle qu'on aurait obtenue avec un même poids de dextrose : résultats concordant, par conséquent, avec ceux que j'avais annoncés.

Les expériences de M. Winterstein n'ayant fait que confirmer ces résultats, il semble que l'auteur eût pu rappeler la part qui me revient dans l'étude de ces questions.

Au surplus, je n'aurais pas relevé cette négligence si ce chimiste n'avait reproduit inexactement une de mes conclusions, laissant ainsi supposer qu'il n'a eu sous les yeux qu'un résumé imparfait de mes travaux.

Comme on l'a vu, M. Winterstein a retiré son tréhalose du cèpe comestible desséché. Après avoir établi la nature de ce sucre, il ajoute : « *La découverte du tréhalose dans les champignons desséchés pouvait surprendre en ce sens que Bourquelot déclare n'avoir trouvé cet hydrate de carbone que dans les champignons frais.* » En ce qui me concerne, ce résultat ne me surprend pas autrement puisque que je n'ai pas étudié le cèpe desséché, mais seulement le cèpe à l'état frais et que ma conclusion, relativement à l'effet de la

(1) *Journ. de pharm. et de chim.* (5), t. 49, p. 372; 1889.

(2) Sur un ferment soluble nouveau dédoublant le tréhalose en glucose (*Comptes rendus*, 17 avril 1893).

(3) *Comptes rendus*, t. 112, p. 947; 1891.

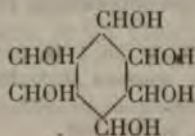
dessiccation, n'est pas celle que M. Winterstein paraît supposer, mais la suivante : « Pendant la dessiccation des champignons, ainsi que pendant la conservation des échantillons frais, le tréhalose, s'il y en a, disparaît *le plus souvent* en totalité. » Elle comporte donc une restriction. Cette restriction est d'ailleurs justifiée par ce fait que, parmi les nombreuses espèces que j'ai analysées, trois renfermaient encore du tréhalose après dessiccation, à savoir : *Hebeloma elatum* Batsch, *Hypholoma sublateralitium* Fr. et *Claviceps purpurea* Tul.

N° 65. — Réponse à M. A. Combes; par M. L. BOUVEAULT.

Dans le dernier numéro du *Bulletin* (t. 11, p. 261), M. A. Combes me reproche de m'attribuer la paternité du théorème de l'asymétrie. Je viens de relire la note que j'ai publiée, il y a un mois (t. 11, p. 144) et j'y cherche vainement ce qui a pu l'autoriser à me prêter ce ridicule.

Pour complaire à M. Combes, je conviendrais donc que je n'ai découvert ni le théorème de l'asymétrie, ni même le principe de Pasteur; mais ce qui m'est personnel, c'est d'avoir appliqué ce théorème à l'étude de l'isométrie optique dans les chaînes fermées et d'en avoir tiré des déductions qui sont peut-être inexactes (ce que nous discuterons plus loin), mais qui sont nouvelles; c'est d'avoir montré que dans les chaînes fermées la notion de carbone asymétrique perd beaucoup de l'importance qu'elle a dans la série grasse.

En effet, cette notion, si claire dans la série grasse, l'est beaucoup moins quand on l'applique aux chaînes fermées; ce qui le prouve, c'est qu'on peut donner au mot carbone asymétrique le sens restreint communément adopté ou celui plus général que lui donne M. Combes. Je suis d'ailleurs d'accord avec ce dernier pour reconnaître que dans la huitième formule possible de l'inosite (voir ma note, p. 145) qui représente l'inosite active, les 6 atomes de carbone sont asymétriques; mais pour s'en apercevoir, il faut avoir, comme je l'ai fait, construit la formule de l'inosite dans l'espace et ne pas s'en tenir au schéma ordinaire :



On remarquera d'ailleurs que dans le cas des chaînes fermées, il devient tout à fait inutile de chercher les carbones asymétriques, puisque, comme le confesse M. Combes, la disparition de la liaison mobile oblige à considérer la symétrie de l'ensemble de la molécule.

Si l'on considère les formules dans l'espace, la présence du carbone asymétrique est nécessaire pour l'existence du pouvoir rotatoire; elle ne l'est pas si on considère la formule sur le papier, comme on l'avait fait jusqu'ici. La présence du carbone asymétrique est-elle suffisante?

J'ai dit dans ma première note que cette présence n'était suffisante qu'autant que les quatre valences de ce carbone asymétrique ne seraient pas comprises dans un plan de symétrie de la molécule, ce qui était le cas pour l'exemple choisi par moi.

Mais arrivons au point brûlant de la discussion. M. Combes me fait un crime d'avoir admis qu'il fût possible que les quatre valences d'un atome de carbone pussent s'exercer dans le même plan; il conclut d'autorité que les formules établies, en admettant cette hypothèse, ne sauraient être retenues.

Je ferais remarquer que, des nombreuses formules que j'ai attribuées aux divers corps de la série du camphre, une seule contient un atome de carbone dont les quatre atomicités sont saturées dans un même plan, c'est celle de l'essence de térébenthine, c'est donc sur elle seulement que le débat doit porter. Mais j'irai plus loin, je prétends ne pas être en contradiction avec les principes de la stéréochimie en admettant que, dans certains cas, les quatre atomicités d'un atome de carbone, puissent être saturées dans un même plan.

Ces lois qui sont des lois expérimentales, ont été établies à l'aide des corps de la série grasse; et on a été conduit à admettre pour les atomes de carbone d'une chaîne linéaire l'hypothèse du tétraèdre; mais les fondateurs de la stéréochimie se sont bien gardé de poser en principe, comme le fait M. Combes : *l'impossibilité d'admettre que les quatre valences du carbone agissent dans un plan.*

Et cela a été prudent de leur part, car ils se seraient mis en contradiction avec eux-mêmes. Considérons, en effet, le cas des doubles liaisons éthyléniques; est-ce que les quatre valences du carbone n'y sont pas dans le même plan? On est même allé plus loin; on a admis, conduit par les faits, que pour deux atomes de carbone reliés par une double liaison les deux plans de saturation se confondent.

Dans les cas de liaisons acétyléniques les quatre valences se

trouvent dans le même plan sans qu'il soit nécessaire de faire une hypothèse.

Dans les cas particuliers que je viens de citer, le tétraèdre se réduit à un plan, ce qui est un mode de déformation normal d'un tétraèdre. Je crois que ce qui, dans la série grasse, se passe dans le cas des doubles et des triples liaisons, peut également se présenter dans le cas des chaînes fermées, sans qu'il y ait de liaisons multiples.

J'ai d'ailleurs été précédé dans cette direction par des savants assez considérables, pour ne pas avoir à craindre le reproche d'absurdité ou d'ignorance, entre lesquels M. Combes a la bonté de vouloir bien me laisser choisir.

Si nous considérons la formule donnée au benzène par M. Claus ou la formule centrique de M. von Baeyer, nous nous apercevrons que chez l'une et l'autre les 24 valences des 6 atomes de carbone s'exercent dans le même plan. Voici donc ces deux savants déferés au tribunal de M. Combes. A mon humble avis, ils ont été dans leur droit, en n'appliquant pas aux chaînes fermées l'hypothèse du tétraèdre qui a été créée pour les chaînes linéaires; je pense même que les faits actuellement connus ne nous permettent pas de choisir en toute connaissance de cause entre ces deux formules, ni de les rejeter toutes les deux.

Arrivons maintenant au cas spécial du térébenthène où j'ai admis l'existence d'un carbone plan (j'emploierai cette abréviation pour éviter de répéter « dont les quatre valences s'exercent dans un plan »). Je prie le lecteur de se reporter, avant de lire ce qui va suivre, à mon précédent mémoire, pages 142 et 143. L'atome de carbone incriminé, non seulement fait partie d'une chaîne fermée, mais est le nœud de deux; j'ai donc le droit plus que tout autre de m'affranchir des règles posées pour les chaînes linéaires. Or j'établis par un raisonnement indépendant de la question qui nous divise que ces deux chaînes se trouvent dans un même plan, l'une intérieure à l'autre; cet atome de carbone se trouve donc avoir trois valences saturées dans un même plan. La quatrième atomicité devant toujours être de l'autre côté du plan par rapport à la chaîne intérieure, comme c'est le cas dans l'hydrocamphène, doit forcément entrer dans le plan en même temps qu'elle.

J'ai admis l'existence du carbone plan dans les chaînes fermées et surtout dans la chaîne doublement fermée qui m'intéresse, parce que cette hypothèse ne répugnait nullement à mon esprit et que j'avais été précédé dans cette voie, quoi qu'en dise M. Combes; je l'ai admise surtout parce qu'elle s'accordait parfaitement avec les

faits que je prétendais expliquer. Je crois avoir suivi la vraie méthode scientifique; je me suis laissé guider par les faits pour établir mes hypothèses. Le térébenthène ne présente pas de stéréoisomérisie; je lui ai donné une formule qui n'en comporte pas; si la quatrième valence n'était pas dans le plan des trois autres, il y aurait deux térébenthènes stéréoisomères.

Le carbone plan ne se rencontrera que dans fort peu de cas, mais il peut se rencontrer sans ébranler les hypothèses admises par la majorité des chimistes.

On peut même énoncer sans danger ce théorème, qui ne se trouve pas en contradiction avec aucun autre fait.

Quand un atome de carbone a trois valences saturées dans un plan, la quatrième est saturée dans ce même plan.

Je crois avoir répondu aux critiques de M. Combes; mais j'avoue avoir été étonné qu'elles me soient venues de sa part, car j'ignorais que par ses travaux, il eût été mêlé d'une manière quelconque à la stéréochimie. Le rôle de ministère public que s'arroge aujourd'hui M. Combes, a été tenu autrefois au *Bulletin* par des hommes considérables, qui l'ont rempli à la satisfaction de tous, avec autant d'aménité que d'autorité; il est fâcheux que de ces deux qualités l'une au moins manque à M. Combes.

N° 66. — Sur quelques alcools allylés secondaires;
par M. H. FOURNIER.

Dans une note précédente (*Bull. Soc. chim.*, t. 44, p. 124), j'ai montré que le bromure d'allyle et le zinc, en réagissant sur l'aldéhyde propylique, donnaient un alcool secondaire : l'*éthylallyl-carbinol*.

J'ai préparé de la même manière plusieurs homologues de cet alcool au moyen de diverses aldéhydes de la série grasse.

Isopropylallylcarbinol $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{CH} - \text{CHOH} - \text{C}^3\text{H}_7$. — 32 grammes

d'aldéhyde isobutylique et 54 grammes de bromure d'allyle, dissous dans 90 grammes d'éther absolu, sont versés goutte à goutte sur 35 grammes de tournure de zinc très mince chauffée au bain-marie. La réaction s'amorce vers 40°, puis continue d'elle-même à la température ordinaire. Au bout de deux heures, elle est terminée. Le produit est soumis au traitement qui a été décrit dans la note précitée, après quoi il est distillé. La moitié passe entre 135° et 150°.

Les fractions 135-150°, provenant de plusieurs opérations, sont rassemblées et rectifiées deux fois.

La portion 139-141° a fourni à l'analyse les résultats suivants :

| | Trouvé. | Calculé
pour $C^8H^{14}O$. |
|--------|---------|--------------------------------|
| C..... | 73.35 | 73.68 |
| H..... | 12.50 | 12.28 |

L'isopropylallylcarbinol est un liquide incolore, à odeur poivrée, bouillant à 139-141° sous la pression ordinaire. Sa densité à 15° est 0,846.

Son indice de réfraction pour la raie D est 1,435.

Éther acétique. — 22 grammes de cet alcool sont chauffés avec 25 grammes d'anhydride acétique au bain d'huile à 140° durant une heure et demie. Le produit de la réaction est lavé à l'eau et au carbonate de sodium, puis séché, distillé et rectifié à deux reprises.

La portion bouillant à 160-162° a donné à l'analyse les nombres suivants :

| | Trouvé. | Calculé
pour $C^8H^{14}O$. |
|--------|---------|--------------------------------|
| C..... | 69.22 | 69.23 |
| H..... | 10.41 | 10.25 |

L'éther acétique de l'isopropylallylcarbinol est un liquide incolore, d'odeur agréable, bouillant à 160-162° sous la pression ordinaire. Sa densité à 15° est 0,891.

Son indice de réfraction pour la raie D est 1,423.

Isobutylallylcarbinol $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH-CH^2CHOH-C^3H^5$. — 25 grammes de valéral, 40 grammes de bromure d'allyle et 20 grammes d'éther absolu sont versés goutte à goutte sur du zinc chauffé au bain-marie.

La réaction commence vers 80°, puis elle marche d'elle-même à la température ordinaire. Le produit obtenu est distillé : près de la moitié passe entre 155 et 170°, et, après deux rectifications, entre 162 et 165°. Il donne à l'analyse les nombres suivants :

| | Trouvé. | Calculé
pour $C^8H^{14}O$. |
|--------|---------|--------------------------------|
| C..... | 75.10 | 75.00 |
| H..... | 12.60 | 12.50 |

L'isobutylallylcarbinol est un liquide incolore, d'une odeur peu agréable, bouillant à 162-164° sous la pression ordinaire. Sa densité à 15° est 0,845.

Son indice de réfraction pour la raie D est 1,438.

Éther acétique. — 20 grammes de cet alcool sont chauffés avec 18 grammes d'anhydride acétique à 140° durant deux heures. L'éther acétique ainsi obtenu est un liquide incolore, d'une odeur agréable, bouillant à 179-181° sous la pression ordinaire.

Sa densité à 15° est 0,887. Son indice de réfraction pour la raie D est 1,426. Il donne à l'analyse les nombres suivants :

| | Trouvé. | Calculé
pour $C^{10}H^{12}O^2$. |
|--------|---------|-------------------------------------|
| C..... | 70.60 | 70.58 |
| H..... | 10.87 | 10.58 |

Hexylallylcarbinol $C^6H^{13}CHOHC^3H^5$. — 25 grammes d'œnanthol et 27 grammes de bromure d'allyle, dissous dans 35 grammes d'éther absolu, sont versés peu à peu sur du zinc chauffé au bain-marie. La réaction s'amorce vers 45°, puis marche d'elle-même à la température ordinaire. La moitié environ du liquide passe à la distillation entre 205 et 215°, puis, après une rectification, entre 209 et 212°. Il donne à l'analyse :

| | Trouvé. | Calculé
pour $C^{16}H^{22}O$. |
|--------|---------|-----------------------------------|
| C..... | 76.65 | 76.92 |
| H..... | 12.98 | 12.82 |

L'hexylallylcarbinol est un liquide incolore, légèrement visqueux, d'une odeur douce, moins désagréable que celle de ses homologues. Il bout à 210-212° sous la pression ordinaire. Sa densité à 15° est 0,848. Son indice de réfraction pour la raie D est 1,444.

Éther acétique. — 20 grammes de cet alcool et 15 grammes d'anhydride acétique sont chauffés pendant une heure et demie à 140°. L'éther acétique qui prend naissance est un liquide incolore, d'odeur faible et assez peu agréable. Il bout à 222-224° sous la pression ordinaire. Sa densité à 15° est 0,879. Son indice de réfraction pour la raie D est 1,432. Son analyse a fourni les résultats suivants :

| | Trouvé. | Calculé
pour $C^{12}H^{16}O^2$. |
|--------|---------|-------------------------------------|
| C..... | 72.75 | 72.72 |
| H..... | 11.41 | 11.11 |

Dans les préparations précédentes, le rendement en alcool allylé secondaire varie de 25 à 30 0/0 du rendement théorique. Celui de l'éther est d'environ 45 0/0.

Je réunis dans le tableau ci-dessous les indices de réfraction des quatre alcools et de leurs éthers acétiques décrits dans cette note et dans la note précédente.

| | INDICES DE RÉFRACTION
des
alcools. | INDICES DE RÉFRACTION
des
éthers acétiques. |
|---|--|---|
| Éthylallylcarbinol $C^8H^{16}O$ | 1,432 | 1,420 |
| Isopropylallylcarbinol $C^8H^{16}O$ | 1,433 | 1,423 |
| Isobutylallylcarbinol $C^8H^{16}O$ | 1,438 | 1,426 |
| Hexylallylcarbinol $C^{10}H^{20}O$ | 1,444 | 1,432 |

Dans cette série d'alcools comme dans celle de leurs éthers acétiques, l'indice de réfraction croît de 0,003 pour chaque terme. En second lieu, l'indice de réfraction d'un éther acétique est exactement inférieur de 0,012 à celui de l'alcool dont il dérive.

Ces indices ont été mesurés à l'aide du réfractomètre de M. Féry.

(Travail fait à la Faculté des sciences de Poitiers.)

**N° 67. — Hydratation de l'acétylène; formation de paraldehyde;
par M. A. DESGREZ.**

L'histoire de l'acétylène montre que les savants qui se sont occupés de fixer les éléments de l'eau sur ce carbure sont arrivés à des résultats différents, suivant les procédés d'hydratation mis en œuvre. C'est ainsi que M. Berthelot (1) put annoncer, en 1862, que la solution sulfurique d'acétylène donne naissance, par distillation avec l'eau, à l'alcool vinylique C^2H^4O , différant de l'alcool ordinaire par deux atomes d'hydrogène en moins. En répétant cette expérience, MM. Lagermark et Eltekoff (2) n'obtinrent que de l'aldéhyde crotonique. M. Zeisel (3) expliqua la formation de cette aldéhyde par la présence de bromure de vinyle dans l'acétylène mis en expérience, et non, comme le prétendaient les auteurs précédents, par la condensation de 2 molécules d'aldéhyde éthylique. M. Berthelot (4) reprit, en 1877, l'étude de cette réaction et caractérisa l'alcool vinylique par ses éthers acétique et benzoïque. Appliquant à l'acétylène la méthode d'hydratation, par les sels mercuriques, qu'il venait de découvrir, M. Kutscheroff (5) n'obtint que de l'aldéhyde ordinaire C^2H^4O .

En présence de ces résultats divers, j'ai cru intéressant d'essayer

(1) BERTHELOT, *Comptes rendus*, 5, p. 805.

(2) LAGERMARK et ELTEKOFF, *Berichte*, t. 10, p. 639.

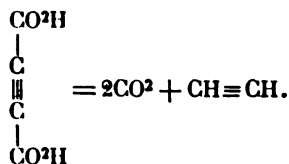
(3) ZEISEL, *Liebig's Annalen*, t. 191, p. 372.

(4) BERTHELOT, *Bull. de la Soc. chim.*, t. 27, p. 540.

(5) KUTSCHEROFF, *Berichte*, t. 17, p. 13.

avec l'acétylène le procédé d'hydratation qui m'avait donné des résultats précis pour les autres termes de la série.

Comme la divergence des résultats obtenus par M. Berthelot et MM. Lagermark et Eltekoff pouvait être attribuée à des impuretés que renferme fréquemment l'acétylène, suivant ses origines, je désirais, avant tout, opérer sur un carbure rigoureusement pur. Il fallait, de plus, condenser dans les tubes qui devaient servir à l'expérience une quantité de carbure suffisante pour obtenir un produit qui pût être caractérisé. Après plusieurs essais infructueux, j'avais abandonné la question, lorsque M. Maquenne publia cet élégant procédé de préparation de l'acétylène qui permet d'obtenir facilement ce carbure dans un état de pureté absolue. J'employai alors, comme source d'acétylène, l'action de l'eau sur le carbure de baryum. Comme le gaz n'était pas susceptible d'être enfermé directement dans un tube scellé, j'ai eu l'idée de le faire passer sur le charbon, qui l'absorbe, comme on sait, en quantité assez notable. J'ai employé, comme charbon, le fusain traité par l'acide chlorhydrique bouillant, puis lavé et séché. Il a été chauffé au rouge et éteint ensuite dans le mercure. Je l'ai introduit dans la partie supérieure d'une éprouvette pleine de mercure dans laquelle j'ai fait arriver lentement le courant d'acétylène. Ce charbon ainsi préparé a été chauffé, en tubes scellés, avec un excès d'eau, à 325°, pendant une demi-heure. Le contenu des tubes ayant été ensuite soumis à la distillation, j'ai constaté que les premières portions recoloraient, d'une façon intense, la fuchsine décolorée par l'acide sulfureux. Il s'était donc formé un produit aldéhydique. En réunissant les résultats de plusieurs expériences, il me fut impossible de caractériser le corps qui avait ainsi pris naissance. La raison de cet insuccès réside évidemment dans l'impossibilité où je me trouvais de condenser dans les pores du charbon une quantité suffisante de carbure. Je songeai alors à employer l'acide acétylène-dicarbonique que la chaleur décompose, comme on sait, de la façon suivante :



C'était un moyen pratique d'obtenir, dans les tubes mêmes, un carbure naturellement très pur et en quantité proportionnelle à la dose d'acide employé. Comme, d'autre part, l'hydrate d'acide car-

bonique n'est pas stable aux températures élevées, il en résulte qu'il ne peut avoir aucune influence sur l'hydratation des carbures acétyléniques, dans les conditions de mes expériences.

L'acide acétylène-dicarbonique a été préparé en traitant, selon les indications de M. Baeyer (1), l'acide dibromosuccinique par la potasse alcoolique à 50 0/0 (2).

Première expérience. — On a introduit dans deux tubes scellés 10 grammes d'acide et 70 grammes d'eau. On a chauffé pendant trois heures, au bain de nitrates, à 290°. Le contenu des tubes, qui ont été soigneusement refroidis avant l'ouverture, a été introduit dans un ballon relié par un réfrigérant descendant avec un flacon vide placé dans de l'eau chauffée à 40°. Ce flacon communiquait avec un second vase renfermant de l'éther à 66° B., bien exempt d'aldéhyde (3) et saturé d'ammoniaque. On a chauffé le ballon à feu nu. Il s'est dégagé des vapeurs qui se sont condensées dans le premier flacon. Après distillation de quelques grammes de liquide, on a traité par l'acide chlorhydrique l'éther ammoniacal qui s'était légèrement troublé. Le liquide n'a pas recoloré la fuchsine décolorée par l'acide sulfureux. Le produit condensé dans le premier flacon la recolorait, au contraire, d'une façon intense.

Deuxième expérience. — 10 grammes d'acide ont été additionnés de 70 grammes d'eau et chauffés, en tubes scellés, à 315°, pendant vingt minutes. En terminant l'opération comme la précédente, on a observé une formation assez abondante de cristaux dans la liqueur éthéro-ammoniacale. C'étaient bien, semblait-il, les cristaux attendus d'aldéhydate d'ammoniaque; la liqueur éthérée ayant été décantée, on traita ces cristaux par l'eau et l'acide chlorhydrique. Un dégagement tumultueux d'acide carbonique montra qu'ils étaient surtout formés de carbonate d'ammonium (4). C'était une déception. La liqueur recolora cependant la fuchsine décolorée par l'acide sulfureux. Quant au produit condensé dans le premier flacon et qui renfermait également un corps aldéhydique, on le réunit au liquide analogue de l'expérience précédente.

(1) BAAYER, *Berichte*, t. 18, p. 677.

(2) Je dois faire remarquer, à ce sujet, que l'acide dibromosuccinique s'obtient, très pur et en quantité notable, en fixant le brome sur l'acide fumarique. Ce procédé, dû à M. Baeyer, est préférable à celui qui consiste à faire réagir le phosphore et le brome sur l'acide succinique.

(3) On sait que l'éther du commerce renferme toujours de l'aldéhyde dont on le débarrasse facilement par contact prolongé avec le bisulfite de sodium.

(4) Ce sel précipitait les sels de calcium et de baryum. Sa formation s'explique par la présence de traces d'eau entraînée par le courant gazeux.

Pour caractériser l'aldéhyde ainsi formée, le meilleur procédé me parut être sa transformation en acide et en sels d'argent correspondants.

A cet effet, le liquide provenant des deux opérations fut étendu de 100 grammes d'eau distillée, additionné de 4 à 5 grammes d'oxyde d'argent fraîchement préparé et chauffé, à feu nu, pendant une demi-heure, dans un ballon monté avec réfrigérant à reflux. On a filtré à chaud et isolé, par refroidissement, un sel d'argent qui a été essoré, lavé à l'alcool et séché. Le dosage d'argent a donné :

| | I. | II. |
|---------------------------|----------------------|----------------------|
| Sel d'argent employé..... | 0,4244 ^{gr} | 0,3212 ^{gr} |
| Argent trouvé..... | 0,2696 | 0,2052 |
| Ag 0/0..... | 63.50 | 63.80 |

L'acétate exige Ag 0/0 64,66 ; le crotonate, Ag 0/0 55,95.

On a caractérisé l'acide acétique par éthérification au moyen de l'acide sulfurique et de l'alcool, ainsi que par la réaction du cacodyle.

La seule explication plausible de ce résultat consiste à supposer qu'il s'est d'abord formé, dans ces expériences, de l'aldéhyde ordinaire, et que celle-ci s'est ensuite condensée avec production de paralaldéhyde. Il est vrai que la paralaldéhyde se transforme en aldéhyde ordinaire à 180°, mais elle peut de nouveau se recondenser pendant le refroidissement des tubes. S'il en était autrement, on devrait observer dans le second flacon un dépôt abondant d'aldéhydate d'ammoniaque.

Pour acquérir l'entière certitude d'un résultat constant, j'ai fait deux nouvelles expériences avec 5 grammes d'acide acétylène-dicarbonique, et j'ai chauffé à 320-330° pendant une demi-heure. En distillant le contenu des tubes à l'aide de l'appareil décrit plus haut, j'ai observé une formation notable de cristaux à l'extrémité du tube qui plongeait dans l'éther. Ces cristaux ayant été isolés et dissous dans l'acide chlorhydrique très étendu, la solution a recoloré immédiatement la fuchsine décolorée par l'acide sulfureux. Les produits condensés dans le premier flacon ont été réunis et traités à l'ébullition par l'oxyde d'argent. On a obtenu ainsi 3 grammes de sel argentique pour lequel l'analyse a donné :

| | | |
|------------------|----------------------|--|
| Sel employé..... | 0,5823 ^{gr} | |
| Ag trouvé..... | 0,3738 | |
| | Trouvé. | Calculé
pour C ² H ² AgO ² . |
| Ag 0/0..... | 64.21 | 64.66 |

Pour donner une preuve de plus de la nature du sel d'argent obtenu dans ces expériences, j'ai pensé à le transformer en un éther acétique facile à caractériser. J'ai choisi, pour cette expérience, l'iodure d'isoamyle, dont le poids moléculaire élevé devait augmenter le rendement en éther. On sait aussi que cet iodure s'obtient facilement et que l'acétate d'isoamyle, produit commercial, a des constantes physiques bien déterminées.

3 grammes de sel d'argent ont été additionnés de 4 grammes d'iodure d'isoamyle bouillant à 147-148°. On a ajouté 5 grammes d'alcool ordinaire et chauffé au bain-marie, avec réfrigérant à reflux, aussi longtemps qu'il s'est formé un dépôt jaunâtre d'iodure d'argent. Le produit de la réaction a été additionné d'eau et distillé. Il a surnagé un liquide, plus léger que l'eau, que l'on a décanté et séché. Après deux rectifications, destinées à séparer la petite quantité d'iodure alcoolique qui n'avait pas réagi, on a isolé un liquide distillant à 135-137°, point d'ébullition de l'acétate d'isoamyle. Le liquide rectifié possède l'odeur agréable de bonbons anglais qui caractérise cet éther.

En confirmant les données de l'analyse, cette expérience montre que le produit sur lequel nous avons opéré est bien de l'acétate d'argent.

Conclusions. — Il paraît nécessaire de résumer les résultats de ces différents essais. On a obtenu, dans la distillation du produit soumis à l'action de l'eau à température élevée, un liquide à fonction aldéhydique bien démontrée. Le point d'ébullition de ce corps est supérieur à 40°. Il réduit l'oxyde d'argent en donnant de l'acétate d'argent (1). Deux substances seulement possèdent ces propriétés : ce sont la paraldehyde et la métaldéhyde. Comme le composé était soluble dans l'eau, j'ai conclu qu'il était formé de paraldehyde. L'hydratation directe de l'acétylène a donc donné naissance à de l'aldéhyde éthylique qui s'est transformée en paraldehyde, par condensation normale de 3 molécules.

(Travail fait au laboratoire de M. Friedel.)

**N° 68.—Sur quelques éthers tartriques à chaînes secondaires;
par M. FREUNDLER.**

Dans un précédent mémoire j'ai décrit un certain nombre d'éthers tartriques du type du diacétyltartrate de méthyle, dans lesquels les

(1) L'alcool vinylique donnerait lieu à la même réduction. Il est, d'ailleurs, probable qu'il se forme, dans une première phase, et se transforme ensuite en aldéhyde par l'action de la chaleur.

radicaux acides ou alcooliques substitués étaient normaux. J'en ai étudié quelques autres qui renferment des chaînes secondaires telles que l'isobutyle, l'isobutyryle, l'isovaléryle, etc. Je n'ai rien à ajouter de spécial en ce qui concerne le mode de préparation et les propriétés générales de ces corps, sauf que les derniers possèdent un point d'ébullition un peu plus bas et une viscosité plus grande que leurs isomères normaux, tandis que les densités sont sensiblement les mêmes. Je décrirai rapidement ces éthers :

Ethers isopropyliques.

Le *diacétyltartrate d'isopropyle* a été préparé au moyen du tartrate d'isopropyle bouillant à 171-172° sous 30 à 40 millimètres. Il cristallise en prismes fusibles à 33°.

Combustion : substance employée, 0^{gr},1891.

| | Trouvé. | Calculé
pour C ¹² H ²⁰ O ⁶ . |
|-------------|---------|--|
| C 0/0 | 52.67 | 52.83 |
| H 0/0 | 7.05 | 6.92 |

Pouvoir rotatoire en solution dans l'alcool absolu (1^{re}, 1167 dans 20°), $[\alpha]_D = +5^{\circ},9$ à 20°.

Ethers isobutyliques.

Diacétyltartrate d'isobutyle.—Liquide de densité, 1,096 à 16°,5, bouillant à 196-197° sous 12 millimètres. Cet éther a été déjà étudié par M. Pictet.

Pouvoir rotatoire de l'éther liquide à 18°,5, $[\alpha]_D = +17^{\circ},0$.

Solution dans l'alcool absolu (0^{gr},9292 dans 17^{cc}), $[\alpha]_D = +11^{\circ},8$.

Dipropionyltartrate d'isobutyle. — Liquide de densité, 1,073 à 16°,5 bouillant à 207-208°, sous 15 millimètres.

Combustion : substance employée, 0^{gr},2138.

| | Trouvé. | Calculé
pour C ¹⁴ H ²⁴ O ⁶ . |
|-------------|---------|--|
| C 0/0 | 57.31 | 57.75 |
| H 0/0 | 8.09 | 8.02 |

Pouvoir rotatoire de l'éther liquide à 19°, $[\alpha]_D = +11^{\circ},4$.

Solution dans l'alcool absolu (1^{re}, 0268 dans 20^{cc}) $[\alpha]_D = +10^{\circ},2$.

Dibutyryltartrate d'isobutyle. — Liquide bouillant à 221-223° sous 20 millimètres. Densité à 16°, 1,050.

Combustion : substance employée, 0^{gr},1851.

| | Trouvé. | Calculé
pour C ¹⁶ H ²⁴ O ⁶ . |
|-------------|---------|--|
| C 0/0 | 59.32 | 59.70 |
| H 0/0 | 8.55 | 8.46 |

Pouvoir rotatoire de l'éther liquide à 19°, $[\alpha]_D = +8^{\circ},5$.

Solution dans l'alcool absolu (0^{gr},9787 dans 18^{cc}), $[\alpha]_D = +8^{\circ},1$.

Divaléryltartrate d'isobutyle. — Liquide de densité 1,032 à 18°,5. Il se décompose notablement à l'ébullition.

Combustion : substance employée, 0^{gr},1846.

| | Trouvé. | Calculé
pour C ¹² H ²² O ⁴ . |
|-------------|---------|--|
| C 0/0 | 60.90 | 61.40 |
| H 0/0 | 8.97 | 8.84 |

Pouvoir rotatoire de l'éther liquide, $[\alpha]_D = +7^{\circ},4$.

Solution dans l'alcool absolu (0^{gr},8127 dans 16^{cc}), $[\alpha]_D = +7^{\circ},7$.

Dicaproyltartrate d'isobutyle. — Liquide de densité 1,013 à 13°.

Combustion : substance employée, 0^{gr},1256.

| | Trouvé. | Calculé
pour C ²⁴ H ⁴² O ⁸ . |
|-------------|---------|--|
| C 0/0 | 62.97 | 62.88 |
| H 0/0 | 9.63 | 9.17 |

Pouvoir rotatoire de l'éther liquide à 16°, $[\alpha]_D = +6^{\circ},0$.

Solution dans l'alcool absolu (0^{gr},9834 dans 18^{cc}), $[\alpha]_D = +5^{\circ},5$.

Diisobutyryltartrates.

Diisobutyryltartrate de méthyle. — Cet éther cristallise de sa solution alcoolique en beaux prismes fusibles à 45°.

Combustion : Substance employée, 0^{gr},1920.

| | Trouvé. | Calculé
pour C ¹⁴ H ²² O ⁶ . |
|-------------|---------|--|
| C 0/0 | 52.70 | 52.83 |
| H 0/0 | 7.13 | 6.92 |

Pouvoir rotatoire de la solution dans l'alcool absolu à 17° (0^{gr},7193 dans 12^{cc}), $[\alpha]_D = -13^{\circ},4$.

Diisobutyryltartrate d'éthyle. — Liquide de densité 1,095 à 17°.

Combustion : substance employée, 0^{gr},1696.

| | Trouvé. | Calculé
pour C ¹⁶ H ²⁶ O ⁶ . |
|-------------|---------|--|
| C 0/0 | 55.66 | 55.49 |
| H 0/0 | 8.14 | 7.51 |

Pouvoir rotatoire de l'éther liquide à 17°,5, $[\alpha]_D = -1^{\circ},5$.

Solution dans l'alcool absolu (1^{gr},0363 dans 18^{cc}), $[\alpha]_D = +1^{\circ},4$.

Diisobutyryltartrate de propyle. — Liquide de densité 1,066 à 16°.

Combustion : substance employée, 0^{gr},1976.

| | Trouvé. | Calculé
pour C ¹⁰ H ¹⁶ O ⁶ . |
|-------------|---------|--|
| C 0/0 | 57.33 | 57.75 |
| H 0/0 | 7.87 | 8.02 |

Pouvoir rotatoire de l'éther liquide à 18°, $[\alpha]_D = +2^\circ,2$.

Solution dans l'alcool absolu (1^{gr},0267 dans 18^{cc}) $[\alpha]_D = +4^\circ,7$.

Diisobutyryltartrate d'isobutyle. — Liquide de densité, 1,048 à 16°,5.

Combustion : substance employée, 0^{gr},1829.

| | Trouvé. | Calculé
pour C ¹² H ²² O ⁶ . |
|-------------|---------|--|
| C 0/0 | 59.44 | 59.70 |
| H 0/0 | 8.24 | 8.45 |

Pouvoir rotatoire de l'éther liquide à 14° $[\alpha]_D = +8^\circ,4$.

Solution dans l'alcool absolu (1^{gr},0298 dans 19^{cc}) $[\alpha]_D = +10^\circ,1$.

Diisovaléryltartrates.

Ils ont été préparés avec le chlorure d'isovaléryle inactif bouillant à 115°.

Diisovaléryltartrate de méthyle. — Liquide de densité 1,107 à 16°,5.

Combustion : substance employée, 0^{gr},2148.

| | Trouvé. | Calculé
pour C ¹⁰ H ¹⁸ O ⁶ . |
|-------------|---------|--|
| C 0/0 | 54.95 | 55.49 |
| H 0/0 | 7.52 | 7.51 |

Pouvoir rotatoire de l'éther liquide à 14°,5 $[\alpha]_D = -13^\circ,9$.

Solution dans l'alcool absolu (1^{gr},2602 dans 23^{cc}), $[\alpha]_D = -9^\circ,4$

Diisovaléryltartrate d'éthyle. — Liquide de densité 1,067 à 17°,5.

Combustion : substance employée, 0^{gr},1657.

| | Trouvé. | Calculé
pour C ¹² H ²⁰ O ⁶ . |
|-------------|---------|--|
| C 0/0 | 57.11 | 57.75 |
| H 0/0 | 8.02 | 8.02 |

Pouvoir rotatoire de l'éther liquide à 16°, $[\alpha]_D = -1^\circ,4$.

Solution dans l'alcool absolu (1^{gr},0851 dans 20^{cc}), $[\alpha]_D = +0^\circ,5$.

Diisovaléryltartrate de propyle. — Liquide de densité, 1,049 à 18°,5.

Combustion : substance employée, 0^{gr},1503.

| | Trouvé. | Calculé
pour C ¹² H ²⁴ O ⁶ . |
|-------------|---------|--|
| C 0/0 | 60.04 | 59.70 |
| H 0/0 | 9.05 | 8.46 |

Pouvoir rotatoire de l'éther liquide à 16°, $[\alpha]_D = +0^{\circ},7$.

Solution dans l'alcool absolu (1^{er}, 1480 dans 20^{cc}), $[\alpha]_D = +1^{\circ},7$.

Diisovaléryltartrate d'isobutyle. — Liquide de densité, 1,028 à 18°.

Combustion : substance employée, 0^{gr},1598.

| | Trouvé. | Calculé
pour C ¹⁰ H ¹⁸ O ⁴ . |
|------------|---------|--|
| C 0/0..... | 61.03 | 61.40 |
| H 0/0..... | 9.02 | 8.84 |

Pouvoir rotatoire de l'éther liquide à 16°, $[\alpha]_D = +5^{\circ},7$.

Solution dans l'alcool absolu (1^{er}, 0026 dans 18^{cc}), $[\alpha]_D = +6^{\circ},0$.

Le pouvoir rotatoire de ces éthers varie sensiblement de la même façon que celui des isomères normaux. Je ferai seulement observer que lorsqu'on emploie l'alcool comme dissolvant, le pouvoir des premiers termes de la série isobutylique est notablement abaissé, tandis que c'est généralement le contraire qui se produit. Je reviendrai plus tard sur cette anomalie.

Il m'a semblé intéressant de comparer l'influence des radicaux normaux et secondaires sur le chiffre de $[\alpha]_D$. Certains résultats ont été déjà publiés à ce sujet ; je rappellerai notamment que MM. Frankland et Mac Gregor ont étudié les glycérates et diacétylglycérates de propyle, isopropyle, butyle et isobutyle. Il résulterait de leurs travaux que le propyle agirait plus fortement que l'isopropyle, mais qu'au contraire le butyle agit moins fortement que le radical isobutyle. Je suis arrivé à des conclusions tout à fait analogues, comme on peut le voir par le tableau suivant :

| | |
|--|-----------------------------|
| Diacétyltartrate de propyle (sol. alc.)..... | $[\alpha]_D = +7^{\circ},0$ |
| Diacétyltartrate d'isopropyle (sol. alc.)..... | $+5,9$ |

Valours de $[\alpha]_D$ mesurés sur les éthers liquides.

| | SÉRIE ISOBUTYLIQUE. | SÉRIE BUTYLIQUE
normale. |
|--------------------------|---------------------|-----------------------------|
| Diacétyltartrate..... | +17°0 | +8°0 |
| Dipropionyltartrate..... | +11,4 | +6,9 |
| Dibutyltartrate..... | + 8,5 | +6,0 |
| Divaléryltartrate..... | + 7,4 | +4,8 |
| Dicaproyltartrate..... | + 6,0 | » |

De même le radical isobutyryle a une action plus forte que le buty-

ryle ; cette action se traduit par un pouvoir plus lévogyre ou moins dextrogyre. Les valéryltartrates et isovaléryltartrates ne donnent pas de résultats bien nets.

Valeurs de $[\alpha]_D$ mesurés sur les éthers liquides.

| | DIBUTOXYLTARTRATE. | DIBUTOXYLTARTRATE. |
|----------------|---|--|
| Méthyle..... | $^{\circ}$
(sol. alc. $[\alpha]_D = -13.4$) | -13.1
(sol. alc. $[\alpha]_D = -12.6$) |
| Éthyle..... | -1.5 | -0.8 |
| Propyle..... | $+2.2$ | $+5.2$ |
| Isobutyle..... | $+8.4$ | $+8.5$ |

Étant donnée cette concordance entre les résultats de MM. Frankland et Mac Gregor et les miens, il doit y avoir une cause générale à ces variations. Or la formule simple du produit d'asymétrie ne peut donner aucune indication sur la nature de cette cause, puisque seules les masses des groupements y sont renfermées.

J'ai cherché si en me servant d'une interprétation géométrique, j'arriverais à résoudre le problème, et quoique les résultats que j'ai obtenus ne soient satisfaisants que dans une certaine limite, je crois utile d'en dire quelques mots.

Pour calculer graphiquement le moment d'une chaîne telle que le propyle ou l'isopropyle, il faut faire un certain nombre d'approximations qui ne correspondent évidemment pas à la réalité ; néanmoins il est intéressant de voir jusqu'à quel point ces approximations conduisent à des résultats concordants avec ceux de l'expérience.

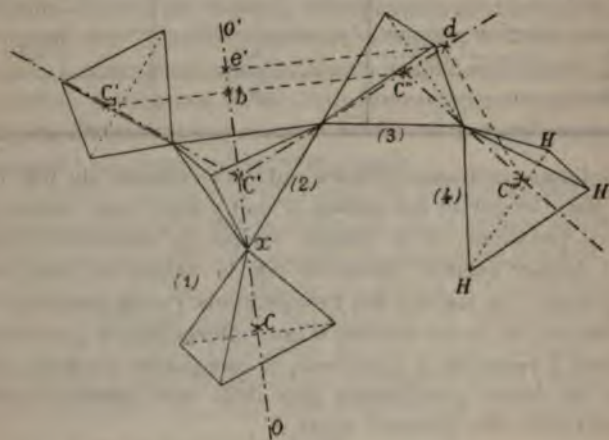
J'ai donc admis que les tétraèdres sont réguliers, que leur centre de gravité coïncide avec le centre de symétrie et que la liaison simple qui joint deux carbones est absolument mobile.

Si l'on remarque que je compare entre elles des chaînes hydrocarbonées qui diffèrent bien plus par la position des tétraèdres que par la nature de ceux-ci, on verra que l'erreur commise dans un cas est presque rigoureusement compensée par celle que je commets dans l'autre. Mes deux premières hypothèses sont donc sinon justifiées, du moins admissibles dans le cas particulier. Reste l'hypothèse de la liaison mobile qui implique les conséquences suivantes.

Soient trois carbones c c' c'' dont les axes communs sont respectivement cc' et $c'e''$. Supposer la liaison mobile, c'est admettre :

1° Que le tétraèdre c'' peut tourner librement autour de l'axe $c'e''$, que par conséquent, étant donné le nombre infini des molécules, il n'y aura pas de position avantageée.

En d'autres termes, dans chaque azimut du plan premier $c'e''$, il y aura au même instant le même nombre de tous les points du carbone c'' , en particulier, le même nombre de chacun des sommets et par suite des groupements rattachés à c'' . C'est dire que le centre de gravité du système c'' se trouvera sur l'axe $c'e''$ en un



point quelconque, d par exemple. Ce point d sera le pied de la perpendiculaire abaissée sur l'axe du centre de gravité correspondant à l'une quelconque des positions du système c'' . Le moment du système c'' par rapport au point c' , sera donc égal au produit de la masse totale par la longueur dc' .

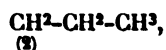
En second lieu, le carbone c' est mobile sur l'axe cc' ; en refaisant le même raisonnement, nous verrons que la position moyenne du centre de gravité du système c'' se trouvera à l'intersection de l'axe cc' et d'une perpendiculaire dc abaissée du point d sur cet axe. Le problème revient donc uniquement à déterminer les positions successives de d et c . Rien n'est plus simple dans les conditions dont je suis parti.

Je suppose, par exemple, que le carbone c'' a ses sommets saturés par des atomes d'hydrogène dont la masse est très faible, j'admets par conséquent que le tétraèdre est régulier et que son centre de gravité est en c'' . J'ai montré tout à l'heure que c'était une approxi-

mation permise. On voit immédiatement par suite des propriétés des médianes et des triangles semblables que la longueur $c'b$ est la moitié de $c'c''$. Si donc je pose $c'c'' = 2a$, je pourrai calculer facilement le moment total M du système $[c'c'']$ par rapport au point c . J'aurai en effet :

$$M = c'(bc' + cc') + c' \times cc' \quad \text{ou} \quad M = c'' \times 3a + c' \times 2a.$$

J'appliquerai ce calcul au cas des radicaux propyloxy et isopropyloxy.



Propyle. — Je ferai remarquer d'abord qu'il suffit de calculer le moment des groupes par rapport au sommet X des carbones (1), le reste de la chaîne étant identique dans les deux cas. J'ai donc à calculer le moment de la chaîne $c'c''c'''$ par rapport au centre c' . Le centre de gravité de $C'''(\text{CH}_3)$ étant supposé en c''' , sa position moyenne sera sur l'axe $c'c''$ en d tel qu'on ait $c'd = \frac{1}{2} c'c'' = a$.

Au lieu de composer c'' et d , je les projeterai séparément sur l'axe cc' . La projection de d (masse CH_3) sera en c tel que $c'c = \frac{1}{2} c'd = \frac{1}{2}(3a)$. Celle de c'' (masse CH_2) viendra en b tel qu'on ait $c'b = \frac{1}{2} c'c'' = a$. Le moment total M de la chaîne propyloxy par rapport à X , sera donc

$$M = \text{masse } \text{CH}_3 \times Xc + \text{masse } \text{CH}_2 \times Xb + \text{masse } \text{CH} \times Xc'$$

ou

$$M = 15 \times \left(a + \frac{3a}{2}\right) + 14 \times \left(a + \frac{2a}{2}\right) + 14 \times \frac{2a}{2} = 159 \frac{a}{2}.$$

Isopropyle. — Ici les deux carbones c'' , c''' , ont leur centre de gravité projeté au même point b . J'aurai donc

$$M_1 = 2 \times 15 \left(a + \frac{2a}{2}\right) + 13 \times \frac{2a}{2} = 146 \frac{a}{2}.$$

Donc M est plus fort que M_1 . C'est ce que l'expérience montre en effet.

Je ne referai pas le raisonnement précédent à propos des radicaux butyle et isobutyle ou butyryle et isobutyryle. On arrive aux deux valeurs suivantes :

Butyle normal (ou butyryle).

$$M = 473 \frac{a}{4}.$$

Isobutyle (ou isobutyryle).

$$M_1 = 460 \frac{a}{4}.$$

L'isobutyle devrait donc agir moins que le butyle normal. Ce n'est en réalité pas le cas. Il en résulte que l'hypothèse de la liaison mobile n'est pas admissible dès que les radicaux deviennent un peu considérables. Faut-il en conclure à une déformation des chaînes, ou simplement à un arrêt dans leur libre rotation, c'est une question sur laquelle on ne peut encore faire que des conjectures plus ou moins plausibles. Il ressort néanmoins de ce travail, que même dans les cas les plus simples, on est obligé de tenir compte d'autres facteurs que la masse, et que les bras de levier sont influencés par le mode de groupement des tétraèdres. A plus forte raison n'aura-t-on pas le droit de comparer entre elles des chaînes de constitution différente sans faire intervenir des facteurs que nous ne connaissons pas encore.

(Travail fait au laboratoire de M. Friedel.)

CHIMIE INDUSTRIELLE.

N° 69. — Action de l'aluminium sur la fonte de fer.

M. Keep a publié en 1890 (*Trans. of amer. Engin.*) les résultats de ses essais sur l'incorporation de l'aluminium à la fonte de fer. Il s'était servi de ferroaluminium et d'aluminium pur du commerce. En versant la fonte liquide sur l'un de ces corps, la fusion se fait rapidement, mais si on les jette sur le bain, le ferroaluminium surnage, se recouvre d'un enduit et fond difficilement; l'aluminium fond, mais laisse à la surface une sorte de pellicule, peu cohérente, qu'on ne peut pour ainsi dire empêcher de s'écouler par petits fragments avec le métal dans les moules, et de produire de la sorte des lingots impurs. De plus, les barrettes semblaient recouvertes d'un mince enduit d'aluminium. Enfin, on ne retrouvait dans la fonte qu'une faible proportion du métal ajouté. De tout ceci, M. Keep déduisait que l'alliage se fait incomplètement de la manière adoptée, et qu'il serait préférable, en cas de besoin, de chercher à fabriquer au haut-fourneau même, des fontes à aluminium.

Les expériences ont porté sur des fontes blanches et grises, auxquelles on a donné des teneurs de 1/4, 1/2 et 1 0/0 d'aluminium,

Les conclusions générales ont été que l'aluminium agit sur le carbone, comme le silicium, en transformant le carbone combiné en graphite, et qu'une portion de ce graphite brûle à l'air. L'effet indirect se ramène donc à une diminution du carbone total. L'effet direct est de rendre la fonte plus compacte en supprimant les soufflures. Par suite de cette réduction du carbone total, malgré l'accroissement proportionnel du graphite qui divise davantage la masse, et grâce à la disparition des soufflures, la fonte devient plus résistante (inversement à ce qui se passe par l'introduction de silicium) et en même temps plus douce et plus facile à travailler.

Toutefois, pour profiter de ces avantages et mouler des objets minces, exigeant à la fois de la résistance et de la douceur, il convient de faire agir l'aluminium sur des fontes grises pauvres en silicium, car si on use de fontes rendues grises par le silicium et par suite de faible résistance initiale, le graphite nouveau produit les affaiblira encore davantage.

Contrairement à ce qui se passe dans les aciers, où, comme on sait, l'aluminium amène un surcroît de fluidité, les fontes deviennent de plus en plus pâteuses avec l'aluminium contenu ; pour des teneurs encore assez basses, on éprouve des difficultés à remplir les moules, et il arrive que le jet se divise en flots séparés par des enduits qui détruisent la cohésion de la masse.

Cette étude a été reprise récemment à l'instigation de M. Leдебур. A Sterkerade, près d'Oberhausen, on a fabriqué des fontes à aluminium, que M. Borsig a examinées au laboratoire de l'École des mines de Freyberg. L'aluminium a été dosé par le procédé de M. Carnot (phosphate en liqueur acétique) et par la méthode Rothe. La description des essais a été faite dans le journal *Stahl und Eisen* (1^{er} janvier 1894), d'où nous extrayons ce qui suit.

On s'est servi d'aluminium du commerce (92 à 98 0/0 Al), et les opérations portèrent sur trois catégories de fonte : grise, blanche et truitée. Dans la fonte liquide, en creuset de graphite, après écumage et prise d'un échantillon témoin des changements survenus pendant la fusion, on plongeait l'aluminium solide, à l'aide de pinces. En moins de vingt secondes sa fusion était complète. Les coulées se faisaient dans des moules en sable, et pour obtenir des échantillons brusquement refroidis, dans des moules en fer. Les lingots avaient 5 centimètres d'épaisseur, 12 centimètres de largeur, leur longueur était variable. On ajouta respectivement 0,5 0/0, 1 0/0 et 2 0/0 d'aluminium. Les proportions retrouvées dans les fontes sont indiquées ci-dessous :

| FONTE. | ADDITIONS D'ALUMINIUM. | | | Al %
de l'addition
introduit. |
|------------------|------------------------|---------|---------|-------------------------------------|
| | 0.5 %. | 1.00 %. | 2.00 %. | |
| Fonte grise..... | 0.027 | 0.07 | 0.10 | 5.9 |
| — blanche..... | 0.06 | 0.085 | 0.16 | 9.0 |
| — traitée..... | 0.05 | 0.112 | 0.16 | 9.4 |

La quantité minime qui reste alliée est à peu près constante dans chaque catégorie, mais la fonte grise en retient moitié moins que les autres.

D'où provient ce déchet ? Sans doute d'une oxydation. Aussitôt après immersion, il se forme en effet sur le bain une couche de matière blanche dont l'épaisseur va en augmentant avec le poids d'aluminium ajouté; de plus les fentes de retrait sont tapissées d'un enduit blanc. Ces manifestations pourraient, il est vrai, être attribuées à la combustion du silicium, mais leur correspondance avec les quantités d'aluminium est indéniable; en outre, la fonte blanche traitée était peu siliceuse (0,25 0/0 Si). Les alliages sont homogènes (différence avec les observations Keep). La difficulté d'introduire le métal semble donc tenir surtout à sa grande oxydabilité lorsqu'il est allié au fer. M. Borsig divise les causes qui influent sur cette oxydation en trois classes :

- 1° Causes provenant de la refusion de la fonte et de l'oxyde de fer formé ;
- 2° Matière du creuset ;
- 3° Effet direct de l'oxygène de l'air.

I. — Les fontes ont été analysées avant et après refusion, et leurs compositions respectives comparées à celles des alliages. On voit ainsi que l'oxyde de manganèse dû à la combustion du Mn pendant la refusion, est réduit en proportion croissante avec le poids d'aluminium, jusqu'au retour à la teneur de la fonte initiale.

La silice provenant du silicium a été réduite mais moins entièrement que le manganèse oxydé. Le carbone total a augmenté (avec décroissance intermédiaire) pour les additions de 2 0/0 d'Al, et de la façon la plus sensible (+ 0,35 0/0) dans la fonte la moins carburée (2,95 0/0 C, après refusion, et avant adjonction d'Al.)

Il y avait trop peu de soufre pour permettre de vérifier les constatations faites à ce propos, à l'usine de Hörde. Le phosphore ne varia pas.

En résumé, l'aluminium peut protéger Si, Mn et C contre l'oxydation, et réduire leurs oxydes par sa combustion propre, ainsi que l'oxyde de fer.

II. — Il est prouvé que Al peut réduire la silice; la substance du creuset influera donc sur sa consommation.

III. — La part de la combustion directe par l'oxygène de l'air est difficile à isoler, à cause de la réduction de l'oxyde de fer qui se forme au contact de l'atmosphère.

Il ressort de cela que la façon d'allier les deux métaux n'aura d'effet que dans la mesure où elle restreindra les oxydations.

Relativement à l'effet immédiat sur les fontes, M. Borsig ne put, étant données les faibles teneurs des échantillons, vérifier, d'une manière générale, la diminution du carbone total annoncée par M. Keep. Quant à la transformation du carbone combiné en graphite, similaire à l'action du silicium, elle fut démontrée par l'inspection des cassures et par les analyses chimiques. Ainsi dans la fonte blanche, le graphite passa de 0,05 0/0 (refusion sans Al) à 1,53 0/0, pour l'addition de 2 0/0 Al et une incorporation de 0,16 0/0.

Dans la fonte truitée, très manganésée, le graphite qui augmente pour une diminution de Mn, reste stationnaire quand Mn et Al s'élèvent simultanément. L'influence de Al est donc, comme celle de Si, contre-carrée par Mn.

La fonte grise, en vertu de sa forte teneur primitive en graphite et du peu d'Al introduit, ne donne lieu qu'à une transformation minime.

D'une comparaison faite avec des fontes à même carbone total et à silicium variable, on peut déduire que Al provoque plus énergiquement que Si, la formation de graphite.

L'alliage est moins susceptible de prendre la trempe. Les lingots trempés étaient aussi riches en Al que les autres, mais la fonte grise qui donnait, pure, une bordure blanche par refroidissement rapide, une fois alliée, est restée absolument grise; et même la fonte blanche à Al, trempée, fournit une cassure blanche avec points de fonte grise. L'influence de la trempe, quoique modifiée notablement, persiste néanmoins.

On a constaté, sur les sections des barres, la diminution des soufflures, c'est-à-dire des cavités à parois lisses, dues au dégagement des gaz. Ainsi dans la fonte blanche, primitivement très poreuse, l'addition de 0,50 0/0 fit disparaître la plupart des pores; avec 1 et 2 0/0, il n'y en avait plus. M. Borsig suppose que ceci doit être attribué à une puissance dissolvante supérieure pour

les gaz (comme cela a lieu pour Si), plutôt qu'à une réduction de l'oxyde de carbone inclus. Cette question, qui se présente aussi pour l'acier, a été discutée pour ce dernier cas par M. Le Verrier, et il semble que les mêmes hypothèses seraient applicables ici.

Toutefois, comme l'avaient fait remarquer déjà MM. Keep et Riley, la fonte s'épaissit; avec l'addition de 20/0 Al, il fallut, dit M. Borsig, couler très rapidement pour arriver à remplir les moules. Or, la réduction des oxydes devrait rendre la masse plus fluide. L'oxydation de l'aluminium par l'air et l'interposition d'alumine solide paraissent seules expliquer cet épaississement. On comprendrait en même temps ainsi, le grand déchet observé dans les tentatives d'alliage. Les difficultés rencontrées dans la soudure de l'aluminium peuvent se ramener à la même cause.

M. Keep annonce que pour des teneurs de 0,25 à 0,5 0/0 Al, le retrait augmente, mais qu'il varie en sens inverse au delà. Sur les échantillons de Sterkerade, le coefficient de retrait diminue quand, du chef de l'aluminium, le graphite s'accroît. Une conséquence générale du retrait est l'existence, dans la masse, de zones de pores, à parois non plus lisses, mais cristallines. Or ici, au contraire, ces pores sont les plus développés dans les alliages plus riches en aluminium, c'est-à-dire à retrait plus faible, refroidis lentement. Les barres trempées en sont tout à fait exemptes. Il faut par suite en accuser le peu de fluidité de la masse.

La présence de ces cavités constitue un grave inconvénient pour l'emploi industriel de ces alliages.

Les propriétés mécaniques furent étudiées à l'usine d'Oberhausen. On mesura la résistance à la flexion sur des éprouvettes, de section carrée (30^{mm} de côté), et de 1 mètre entre appuis.

Pour la fonte traitée seule, la résistance augmente régulièrement avec l'aluminium, de 28 (à 0,05 0/0 Al) à 33^{kg},20 par millimètre carré (pour 0,16 0/0 Al), résultat remarquable à cause du manganèse contenu. La fonte grise ne montre pas de variation; la fonte blanche présente une augmentation régulière, mais très légère.

La résistance à la traction augmente dans la fonte traitée, mais la réduction de MnO y est défavorable, car avec 2 0/0 d'addition de Al, elle est la même qu'avec 0,5 0/0, soit 19 kilogrammes par millimètre carré.

La fonte grise ne montre aucun changement. Quant à la fonte blanche, sa dureté ne permit de façonner qu'une seule éprouvette.

Les conclusions de M. Borsig sont que, en général, Al agit sur la fonte comme Si, mais avec plus d'énergie.

Son emploi dans la fonderie ne pourra être considéré avec utilité que lorsqu'on saura en introduire de faibles quantités, sans grandes pertes, car ces pertes ont non seulement le désavantage d'être coûteuses, mais surtout elles entraînent, à leur suite, de graves inconvénients. On peut ajouter que les propriétés chimiques du métal semblent rendre ce desideratum assez improbable. KN.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur quelques phosphochromates; Maurice BLONDEL (*C. R.*, 1894, t. 118, p. 194). — En saturant par la potasse des mélanges d'acide phosphorique et d'acide chromique, on peut obtenir des sels bien définis et remarquablement stables, répondant aux formules



Le premier est en prismes courts peu chargés de facettes, le second en aiguilles généralement groupées en gerbes.

Au contact de l'eau ou d'une dissolution saturée de bichromate de potassium, les prismes courts se hérissent de fines aiguilles qui ne tardent pas à disparaître si le dissolvant est employé en quantité suffisante. De même qu'un lavage à l'eau transforme un de ces sels en lui faisant perdre de l'acide chromique et de la potasse; une dissolution contenant de l'acide phosphorique, de l'acide chromique et de la potasse qui peut abandonner d'abord le sel $\text{Ph}^2\text{O}^5, 8\text{CrO}^3, 3\text{K}^2\text{O}$, donne, quand elle est appauvrie en acide chromique, le sel $\text{Ph}^2\text{O}^5, 4\text{CrO}^3, 2\text{K}^2\text{O}, \text{H}^2\text{O}$. Mais en employant les acides dans un rapport convenable, on obtient à volonté, par addition d'une dose d'alcali insuffisante pour saturer le tiers de l'acide phosphorique, l'un ou l'autre des phosphochromates.

Un mélange de 1 équivalent d'acide phosphorique trihydraté et de 8 équivalents d'acide chromique dissous dans aussi peu d'eau que possible, traité par trois quarts d'équivalent de carbonate de potassium, fournit immédiatement un précipité cristallin et dans le vide sec des cristaux déterminables. Le précipité cristallin et les

cristaux ont même composition, c'est-à-dire $\text{Ph}^2\text{O}^5.8\text{CrO}^3.3\text{K}^2\text{O}$.

Le mélange de 1 équivalent d'acide phosphorique et de 2 équivalents d'acide chromique, traité par $\frac{3}{4}$ d'équivalent de carbonate de potassium fournit spontanément des cristaux de second sel.

Ce dernier mélange présente cette particularité qu'il peut aussi fournir le composé $\text{Ph}^2\text{O}^5.8\text{CrO}^3.3\text{K}^2\text{O}$, à la condition que des cristaux de ce sel soient semés avant l'addition de l'alcali. Toutefois les cristaux ne peuvent ni se mouvoir ni se conserver dans ce milieu pauvre en acide chromique; ils finissent même par disparaître, car ils servent à l'accroissement continu de quelques cristaux du sel $\text{Ph}^2\text{O}^5.4\text{CrO}^3.2\text{K}^2\text{O.H}^2\text{O}$ formés malgré l'ensemencement.

P. A.

Iodure mercureux cristallisé obtenu par voie humide; FRANÇOIS [*Journ. de pharm. et de chim.* (5), t. 29, p. 67]. — On chauffe jusqu'à dissolution 50 grammes d'iodure mercurique avec 100 grammes d'aniline et 200 grammes d'alcool à 90°. On filtre et on laisse cristalliser pendant plusieurs jours. On sépare les cristaux d'iodure de diphenyl-mercurodiammonium et on ajoute au liquide filtré et limpide 350 grammes d'éther du commerce à 65°. Après huit jours, il se dépose des paillettes jaunes d'iodure mercureux. On les lave sur un filtre à l'alcool froid, puis à l'alcool bouillant et à l'éther.

Les eaux-mères, additionnées encore d'éther, donnent de nouveaux cristaux.

Ce corps, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, se sublime en cristaux jaune orangé.

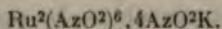
Traité sous le microscope par l'iodure de potassium, ce corps se dissout en laissant apparaître d'innombrables globules brillants de mercure.

La formation de cet iodure au minimum est due à la présence d'aldéhyde dans l'éther du commerce.

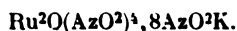
P. A.

Action de la chaleur sur les azotites doubles alcalins des métaux du groupe du platine : composés du ruthénium; A. JOLY et E. LEIDIÉ (*C. R.*, 1894, t. 118, p. 468). — *Azotites de ruthénium-potassium*. — Une nouvelle étude de ces composés conduit à modifier légèrement leurs formules.

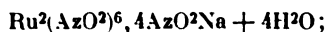
1° *Sel rouge orangé*, très soluble, formé en liqueur neutre, l'azotite alcalin étant employé en quantité strictement suffisante pour effectuer la transformation du chlorure



2° Sel *jaune* très peu soluble dans l'eau, formé en liqueur alcaline, en présence d'un excès d'azotite alcalin, anhydre ou retenant H^2O , suivant qu'il est préparé à 100° ou à froid



Azotites de ruthénium-sodium. — Ces composés n'ont pas encore été décrits. En ajoutant progressivement de l'azotite de sodium à une dissolution de sesquichlorure de ruthénium, à 60° ou 80°, jusqu'à ce que la liqueur soit neutre, on obtient une liqueur jaune orangé qui laisse déposer des cristaux du sel



c'est le seul composé qu'on obtienne en opérant ainsi.

Les cristaux jaune orangé, dichroïques, sont des prismes clinorhombiques (H. Dufet); ils sont très solubles dans l'eau et peuvent être purifiés par des cristallisations répétées sans subir d'altération. Chauffé avec de l'acide chlorhydrique étendu, le sel perd les quatre cinquièmes de son azote et donne le chlorure nitrosé $Ru.AzO.Cl^3.2NaCl$; additionnée de potasse et saturée de chlore, sa dissolution laisse dégager le ruthénium à l'état de peroxyde volatil. On vérifie ainsi aisément l'absence de tout métal étranger appartenant au groupe du platine.

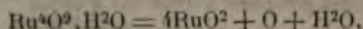
Cette réaction est tellement nette qu'elle a permis de retirer le ruthénium des résidus de la préparation de l'iridium. Ces résidus ont été transformés en chlorures doubles sodiques, puis en azotites. On a éliminé par filtration à la trompe un azotite mixte de rhodium-iridium-sodium peu soluble dans un excès de sel marin, et dans les eaux-mères le ruthénium s'est concentré et a déposé les cristaux de l'azotite précédent. On voit que l'on peut appliquer la réaction de l'azotite de sodium à la séparation d'un métal qui n'existait qu'en petite quantité dans la matière première.

Action de la chaleur. — L'action de la chaleur a porté sur le sel potassique $Ru^2O(AzO^2)^4.8AzO^2K$ et sur le sel sodique $Ru^2(AzO^2)^6.4AzO^2Na$.

Sel potassique. — A 360° et à 440° dans le vide, décomposition brusque, explosive; en quelques minutes, on recueille un mélange d'azote et de bioxyde d'azote. En reprenant par l'eau bouillante, on a une liqueur renfermant l'azotite alcalin et ne contenant plus trace de ruthénium, et un produit noir de composition $3Ru^2O^3.K^2O$.

Sel sodique. — Dans la vapeur de soufre ou de mercure, le sel sodique donne le composé $3Ru^4O^9.Na^2O$. Le corps $Ru^4O^9.H^2O$ se

produit lorsqu'on décompose RuO_4 par l'eau bouillante; comme cet acide se détruit à 440° , suivant l'équation



le produit de la décomposition de l'azotite ne peut être un mélange de soude avec le composé oxygéné de ruthénium. On a donc bien là un composé défini.

Au rouge sombre, on obtient du bioxyde RuO_2 retenant une trace d'alcali après lavage à l'eau bouillante.

Si la température est telle qu'il y ait fusion de l'azotite alcalin, on obtient du ruthénate RuO_4K^2 .

P. A.

CHIMIE ORGANIQUE.

Action du brome sur le paraxylène (diméthylphène-1.4); J. ALLAIN LE CANU (*C. R.*, 1894, t. 118, p. 594.) — Par l'action du brome sur le paraxylène à chaud, sous l'influence de la lumière solaire, l'auteur a obtenu, outre le bromure $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}^2$, un tribromure $\text{C}_6\text{H}_4\begin{smallmatrix} \text{CH}^2\text{Br} \\ \text{CHBr}^2 \end{smallmatrix}$ en beaux cristaux nacrés, fondant à 116° en se décomposant partiellement.

Ces lamelles sont orthorhombiques, aplaties suivant la base p et limitées par les faces m , h^1 . L'angle des faces m est très voisin de 120° . Des stries s'observent sur la base suivant l'arête ph^1 .

En lumière convergente, on voit deux axes optiques, moyennement écartés et s'ouvrant dans le plan g .

Les cristaux sont presque toujours maclés suivant m , avec empilement de lamelles et tendance à la symétrie hexagonale.

Saponifié par l'eau, ce tribromure se transforme en aldéhyde-alcool $\text{C}_6\text{H}_4\begin{smallmatrix} \text{CH}^2\text{OH} \\ \text{CHO} \end{smallmatrix}$, huile très soluble dans l'éther, d'une odeur douce et agréable. Son *hydrazone* est une poudre jaune clair, rougissant rapidement même à l'abri de la lumière, peu soluble dans l'eau bouillante.

P. A.

Sur la valeur thermique des fonctions de l'orcine (méthylphénediol-1.2.4); DE FORCRAND (*C. R.*, 1894, t. 118, p. 284). — La préparation des orcines mono et disodée pures réussit mal si on opère dans l'alcool éthylique absolu.

On obtient des corps beaucoup plus purs en employant, pour l'orcine monosodée, l'eau comme dissolvant. (L'orcine anhydre ou hydratée est alors chauffée simplement avec la quantité calculée d'une solution de soude dans un courant d'hydrogène sec). Pour avoir l'orcine disodée, il vaut mieux dissoudre le sodium dans le poids équivalent d'orcine anhydre, dissous préalablement dans l'alcool méthylique absolu, que l'on chasse ensuite dans l'hydrogène; le produit ne retient que 1 quinzième de molécule de cet alcool. On peut d'ailleurs employer aussi ce dernier procédé pour l'orcine monosodée, mais elle conserve encore 1 dixième de molécule d'alcool méthylique.

Ces composés forment des croûtes dures, à peine colorées en rose ou en brun, déliquescentes et se colorant fortement à l'air. Ils sont sensiblement purs.

De l'étude calorimétrique de ces corps on peut déduire :

| | |
|---|--------|
| Orcine anhydre sol. + Na sol. = H gaz + orcine monosodée sol. | +40,23 |
| Orcine monosodée sol. + Na sol. = H gaz + orcine disodée sol.. | +39,13 |
| Orcine anhydre sol. + Na ² sol. = H ² gaz + orcine disodée sol... | +79,36 |

soit pour la moyenne de deux fonctions + 39^{cal},68.

Ces nombres sont très voisins de ceux que fournissent les autres phénols étudiés par l'auteur.

P. A.

Constitution de l'orcine ; DE FORCRAND (*C. R.*, 1894, t. 118, p. 421). — De pures considérations thermochimiques amènent à conclure que les deux fonctions phénoliques de l'orcine sont en méta.

En effet, les expériences de l'auteur permettent de dresser le tableau suivant :

| | |
|---|-----------------------|
| Phénol ordinaire sol. + Na sol. = H gaz + phénol sodé.... | +39,10 ^{Cal} |
| { Pyrocatéchine sol. + Na sol. = H gaz + pyrocatéchine monosodée sol..... | +44,29 |
| { Pyrocatéchine monosodée sol. + Na sol. = H gaz + pyrocatéchine disodée sol..... | +33,76 |
| Soit pour 2Na + 78,05; moyenne + 39,025. | |
| { Résorcine sol. + Na sol. = H gaz + résorcine monosodée sol. | +38,70 |
| { Résorcine monosodée sol. + Na sol. = H gaz + résorcine disodée sol..... | +38,50 |
| Soit pour 2Na + 77,20; moyenne + 38,60. | |

| | |
|--|--------|
| { Hydroquinon sol. + Na sol. = H gaz + hydroquinon mono- | Cal |
| sodé sol. | +39,15 |
| { Hydroquinon monosodé sol. + Na sol. = H gaz + hydro- | |
| quinon disodé sol. | +35,57 |

Soit pour 2Na + 74,72; moyenne + 37,36.

| | |
|--|--------|
| { Orcine sol. + Na sol. = H gaz + orcine monosodée sol. | +40,23 |
| { Orcine monosodée sol. + Na sol. = H gaz + orcine disodée sol. | +39,13 |

Soit pour 2Na + 79,36; moyenne + 39,68.

| | |
|---|--------|
| { Pyrogallol sol. + Na sol. = H gaz + pyrogallol monosodé sol. | +41,34 |
| { Pyrogallol monosodé sol. + Na sol. = H gaz + pyrogallol | |
| disodé sol. | +39,09 |
| { Pyrogallol disodé sol. + Na sol. = H gaz + pyrogallol tri- | |
| sodé sol. | +35,66 |

Soit pour 3Na + 116,09; moyenne + 38,70.

En mettant à part l'hydroquinone, pour laquelle les déterminations sont moins certaines, on voit que les cinq autres phénols fournissent une moyenne sensiblement constante, + 39,05, c'est-à-dire celle du phénol (+ 39,10).

Les fonctions phénoliques de l'orcine ne sont pas contiguës, car on ne retrouve pas la grande différence + 10^{cal},53 qui se rencontre dans la pyrocatechine. Elles ne peuvent être en position para, ce mode de groupement fournissant, d'après ce que nous apprend l'hydroquinone, les deux caractères suivants : différence plus grande entre les deux valeurs (+ 3,58), et diminution notable de la valeur moyenne (+ 37,36 au lieu de + 39,10).

Ces expériences confirment donc les hypothèses faites jusqu'ici sur la constitution de l'orcine, dont les fonctions ne sont ni ortho ni para ; elles sont donc en position méta, comme dans la résorcine.

Ces expériences montrent, en outre, que les deux valeurs phénoliques, quoique peu différentes, ne sont pas égales (différence + 1^{cal},10), que leur valeur moyenne est supérieure à celle du phénol, la première étant beaucoup plus grande, la seconde presque égale à celle du phénol (39,13 au lieu de 39,10). P. A.

Sur l'éther ortho-éthylcamphorique, S. HOOGEWERFF et W.-A. VAN DORP (*Rec. des trav. chim. des Pays-Bas*, t. 12, p. 22). — Note contenant l'étude cristallographique de cet éther, décrit par les auteurs antérieurs comme un corps huileux. Il fond de 46 à 47°,5. J. D.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU MERCREDI 7 MARS 1894.

Présidence de M. ENGEL, vice-président.

Est nommé membre non résident :

M. K. J. BAYER, chimiste à Elabouga (Russie).

Sont proposés pour être membres résidents :

M. Félix MARBOUTIN, ingénieur des Arts et Manufactures, sous-chef du service chimique à l'observatoire de Montsouris, 27, rue des Boulangers, Paris, présenté par MM. FRIBOURG et P. JANNETAZ;

M. VAUTHIER, pharmacien de 1^{re} classe, 96, rue du Chemin-Vert, Paris, présenté par MM. FRIEDEL et BÉHAL.

Est proposé pour être membre non résident :

M. César ANZE, pharmacien de 1^{re} classe, à Cochabamba (Bolivie), présenté par MM. BÉHAL et DESGREZ.

M. J. R. MOCHE a envoyé, à la date du 28 février, un pli cacheté qui a été déposé aux archives.

M. DE CLERMONT présente un livre de M. Ed. de Freudenreich, intitulé : *Les microbes et leur rôle dans la laiterie*.

M. LAUTH a oxydé le diéthyl ou le diméthylamidophénol en présence du mercaptan sulfoné de l'amidodiméthylaniline, espérant ainsi obtenir du bleu méthylène hydroxylé. Il a obtenu une réaction complexe d'où il a pu isoler une matière colorante ne renfermant pas de soufre et appartenant au groupe des oxazines. En présence de ce résultat, l'auteur a oxydé un mélange d'amidodiméthylaniline et de diéthylamidophénol, espérant reproduire l'oxazine primitive. Le résultat obtenu n'a pas été celui qu'on attendait ; il s'est, en effet, formé une indamine.

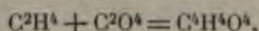
M. MAUMENÉ demande si M. Lauth peut affirmer le rendement de son produit, et, sur la réponse négative de l'auteur, M. Maumené

rappelle l'avantage de sa loi générale, qui permet de calculer ce rendement à l'avance et de faire connaître les autres matières produites et leurs proportions.

Cette loi présente seule (avec la loi de contact) le moyen de résoudre avec pleine certitude le problème chimique général : *Etudier les actions chimiques entières.*

M. MAUMENÉ présente, au sujet du brevet Pellegrini pour la fabrication du *sucré normal artificiel*, les observations suivantes :

En 1874, P. et A. Thénard ont essayé la synthèse



qui semblait certaine dans les hypothèses classiques. Leur insuccès fut complet.

M. Maumené fit voir alors combien la loi des mélanges rendait cet insuccès facile à comprendre. Au lieu de $C^4H^4O^4$ ou de l'affirmation hasardée de Dumas : « Ce ne peut être que de l'acide acétique condensé », on devait obtenir plusieurs corps dont M. Maumené faisait connaître le nombre et les proportions. Ses calculs représentaient avec une extrême évidence les corps plus ou moins bien isolés par P. et A. Thénard.

Le travail de M. Maumené devait à lui seul mériter l'adoption de sa loi par tous les chimistes ; l'insertion lui en fut refusée dans les *Comptes rendus* et dans le *Bulletin de la Société chimique* (C.R., t. 76, p. 517 et 1048 ; Bull., t. 49, p. 289).

M. Pellegrini n'a pas eu de peine à trouver le second travail de M. Maumené sur la *synthèse des produits immédiats* dans le *Cosmos* (23 et 30 juin, 7 juillet 1888), puis dans le *Traité du travail des vins* (t. 4, p. 29). A la vérité, M. Pellegrini compromet son succès *improbable* en transformant les poids égaux en poids très différents, comme P. et A. Thénard l'avaient essayé. Mais il ne rend pas à M. Maumené la justice d'avoir été précédé de cinq ans par lui dans la synthèse des gaz de l'air sous l'influence des effluves électriques et de toutes les causes assez puissantes pour déterminer la combinaison des gaz.

M. BÉHAL présente une note de M. Cazeneuve sur la dibromogallanilide et son éther ;

Deux notes de M. Rousset : la première sur la paraamidoacétophénone et l'alcool paraamidophényléthylique secondaire, la seconde sur l'alcool paradiméthylamidobenzylque.

M. GIRAUD a envoyé une note sur l'action de l'acide sulfurique sur le charbon de bois.

M. LENOBLE a envoyé une note sur la correction dans la détermination du titre d'une liqueur tenant en suspension un précipité.

La bibliothèque a reçu :

Un livre de M. Prudhomme, intitulé : *Teinture et impression* ;
La *Revue médico-pharmaceutique de Constantinople*.

SÉANCE DU VENDREDI 9 MARS 1894.

Présidence de M. ENGEL, vice-président.

Est proposé pour devenir membre non résident :

M. de KOWALSKI, professeur à Fribourg (Suisse), présenté par MM. FRIEDEL et BÉHAL.

Sont nommés membres résidents :

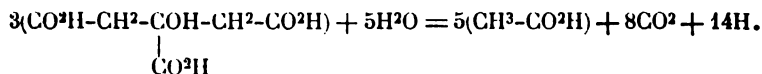
M. Félix MARBOUTIN, ingénieur des Arts et Manufactures, sous-chef du service chimique à l'observatoire de Montsouris, 27, rue des Boulangers, Paris.

M. VAUTHIER, pharmacien de 1^{re} classe, 96, rue du Chemin-Vert, Paris.

Est nommé membre non résident :

M. César ANZE, pharmacien de 1^{re} classe à Cochabamba (Bolivie).

M. BÉCHAMP a étudié le genre de décomposition que l'acide citrique pur, à l'état de citrate de chaux, éprouve en présence d'un excès de craie de Sens et d'une petite quantité de viande lavée à l'eau. 650 grammes d'acide citrique cristallisé $C^6H^8O_7 \cdot H^2O$ ont produit ainsi 720 grammes d'acétate de soude cristallisé, un peu d'alcool, une petite quantité d'acides gras volatils et d'un sel de chaux en croûtes cristallines avec dégagement d'acide carbonique et d'hydrogène. C'est donc essentiellement une fermentation acétique dans laquelle l'acide citrique produit près de 53 0/0 de son poids d'acide acétique d'après l'équation :



laquelle exige 52 0/0 d'acide acétique. Mais c'est là l'équation

finale, car le phénomène est variable, le rapport entre l'acide carbonique et l'hydrogène n'étant pas constant pendant toute la durée de la fermentation et allant sans cesse vers l'acide carbonique pendant que l'hydrogène diminue.

Les agents de cette fermentation sont les microzymes de la craie que l'on retrouve à la fin à peine évolués.

M. Béchamp rappelle que par la fusion avec la potasse caustique la molécule de l'acide citrique produit 2 molécules d'acide acétique et 1 molécule d'acide oxalique; par conséquent 62,4 0/0 d'acide acétique. Sous l'influence des microzymes de la craie l'oxydation de l'acide citrique est donc plus profonde que sous l'influence de la potasse.

M. DE KOWALSKY expose le parti que l'on peut tirer dans l'application de certaines données thermodynamiques à la chimie.

M. MAUMENÉ communique des extraits d'un grand travail dont il est occupé depuis plusieurs années et qu'il espère achever prochainement. Ce travail est relatif aux acides en général, aux acides métalliques surtout.

L'acide phosphorique ne se combine pas à trois bases comme on le croit. La chaleur le condense de la même manière que le phosphore, dont il est formé. La condensation le rend impropre à s'unir au poids de base égal ou supérieur au sien.

L'acide phosphorique dit monohydraté ne contient pas $\frac{9}{71+9}$ d'eau (ou 11.25) mais $71 \times \frac{1}{7} = 10.14$ (ou $\frac{1}{8}$ du total, c'est-à-dire 12.50 0/0. Ce que Péligot a trouvé dans des expériences très attentives. Il est $\text{PhO}^5(\text{HO})1.13$.

Tous les phosphates dont M. Maumené a recalculé les analyses présentent rarement trois atomes de base.

Le phosphate de chaux n'a jamais 3CaO , Berzélius a trouvé 2,5 seulement ou 71 avec $\text{PhO}^5 = 71$.

Le $\text{PhO}^5(\text{NaO})^2$ contient réellement 62.6 de NaO et l'eau, tout entière de combinaison, pèse $133,6 \times \frac{5}{3} = 222$ ou 24,67 atomes et non 25.

A 100° il perd de l'eau qui est réduite au poids égal 133,6, soit 14,84 atomes et non 15.

M. Maumené a pensé ne pouvoir mesurer exactement les poids de base sans agir comme dans cet exemple : du $\text{PhO}^5(\text{NaO})^2$ soigneusement analysé contenant 62,63 de NaO est chauffé avec du KOCO^2 pur (du bicarbonate) pesé très exactement. On mesure le

poids de CO^2 dégagé, on en déduit KO. On trouve :

$$(\text{NaO})^2 + (\text{KO})^2 = 118,3 \quad \text{et non} \quad 62 + 47 = 109$$

$$71 \times 5,3 = 118.$$

La loi s'applique aux stannates, tungstates, etc.

M. VILLEROT cite le fait d'un phosphate de chaux bien recristallisé contenant 4CaO .

M. MAUMENÉ y voit une preuve bien claire de la vérité de sa loi. M. Maumené se voit ainsi contraint de répéter devant la société ce qu'il avait dit à M. Wyruboff de son grand travail sur les ferrocyanures. Très bien fait au point de vue cristallographique, ce travail est inexact au point de vue chimique. La raison est l'illusion classique de l'union du ferrocyanogène avec deux atomes de métal. M. Wyruboff aveuglé par cette hypothèse a méconnu l'alumine Al^2O^3 dans les ferrocyanures produits avec les sels de cette terre.

Mais conformément à la loi (sans la connaître), M. Atterberg a trouvé Al^2O^3 , U^2O^3 , MoO^3 , VO , NbO , TiO^2 , dans les ferrocyanures où M. Wyruboff n'a pas reconnu ces corps (*Bull. Soc. chim.* t. 24. p. 355).

Il n'y a de certain en chimie, ajoute M. Maumené, que :

- 1° Les équivalents ou atomes ;
- 2° Les deux lois Maumené.

La Société a reçu :

Deux notes de M. Lepereq : l'une sur la réaction du bromopropionate de méthyle ; l'autre sur la préparation du nitrosopropionate d'éthyle ;

Une note de M. Bourquelot, sur le tréhalose ;

Une note de M. Malbot, sur la mannite.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 70. — Sur l'action de l'acide sulfurique sur le charbon ; par M. GIRAUD.

Dans la préparation du gaz sulfureux au moyen du charbon de bois et de l'acide sulfurique, on observe quelquefois la formation

de quelques cristaux blancs dans le col du ballon. Ce sublimé a été signalé par M. Terreil, mais sa nature n'a pas été déterminée.

Si l'on a soin d'employer un excès de charbon et de poursuivre l'opération jusqu'à cessation complète du dégagement gazeux, on obtient un sublimé assez abondant pour recouvrir tout le haut du ballon et souvent pour obstruer les tubes de dégagement. Pour purifier ce produit, on le dissout dans un peu d'eau bouillante, à laquelle on ajoute le contenu du flacon laveur; on chasse l'acide sulfureux par l'ébullition et on précipite l'acide sulfurique par du chlorure de baryum sans excès. On filtre et on évapore à sec au bain-marie. On redissout dans l'alcool bouillant et, par refroidissement, on obtient de petits cristaux incolores qui présentent les propriétés suivantes: ils sont solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther, solubles sans décomposition dans l'acide sulfurique et l'acide nitrique bouillants. La solution aqueuse est acide aux réactifs colorés et décompose les carbonates avec effervescence. Neutralisée par un alcali, cette solution donne un précipité insoluble avec le chlorure de baryum et un précipité cristallin assez soluble avec le chlorure de calcium. Les cristaux s'effleurissent à l'air; desséchés et sublimés, ils donnent de longues aiguilles, fusibles vers 280°. Chauffés avec du phénol et de l'acide sulfurique, ils donnent une phtaléine. L'ensemble de ces propriétés permet d'identifier le composé cristallisé dans l'alcool avec l'acide pyromellique et le sublimé avec l'anhydride pyromellique.

Il était intéressant de savoir si ce corps se formait par synthèse à partir du carbone, ou bien si sa formation devait être attribuée à une matière hydrogénée provenant de la calcination incomplète du bois.

J'ai donc fait réagir l'acide sulfurique sur du charbon de bois calciné au rouge blanc; l'attaque a été moins vive qu'avec le charbon non calciné et on n'a pas obtenu d'anhydride pyromellique. Avec du coke, le résultat a été le même.

J'en conclus que l'acide pyromellique prend naissance aux dépens d'une matière hydrogénée et oxygénée que renferme encore le charbon de bois usuel.

J'ai alors recherché si des substances plus riches en hydrogène et oxygène que le charbon de bois, donneraient une plus grande quantité d'acide pyromellique.

Avec du sucre ou de la cellulose, on obtient aussi de l'acide pyromellique, mais toujours en très faible proportion. Avec des corps plus condensés que la cellulose, les résultats paraissent meilleurs; ainsi une houille a donné environ 5 0/0 de son poids

d'acide pyromellique cristallisé, proportion beaucoup plus élevée que celle donnée par le charbon de bois.

On sait que l'anhydride pyromellique a été obtenu par l'action de l'acide sulfurique sur l'acide mellique; il y avait donc lieu de supposer que la formation d'acide pyromellique était précédée de celle de l'acide mellique. Je me proposai de vérifier ce fait, lorsque M. Verneuil fit connaître que la réaction de l'acide sulfurique sur le charbon de bois donnait lieu à une formation importante d'acides mellique et benzène-pentacarbonique, et qu'il s'occupait de rechercher l'origine de ces acides. A la suite de cette publication, je crois devoir abandonner ce travail et faire connaître ces résultats incomplets qui confirment les faits annoncés par M. Verneuil.

N° 74. — Hydratation de l'allylène $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{CH}$ (méthylacétylène, propine); par M. A. DESGREZ.

L'histoire de ce carbure montre qu'il a fourni, par hydratation, comme son homologue inférieur, des résultats très différents, variables avec les procédés mis en œuvre, variables encore, alors même qu'ils étaient obtenus à l'aide du même procédé par des expérimentateurs différents.

M. Berthelot (1) appliqua à l'allylène, en 1870, le procédé d'hydratation par l'acide sulfurique et obtint de l'alcool isoallylique ou hydrate d'allylène. M. Schrohe (2), ayant répété la même expérience, en 1876, avec de l'acide sulfurique concentré, obtint du mésitylène et un acide sulfoconjugué dont le sel de baryum était soluble et cristallisable. Le même savant fit observer (3), quelques mois plus tard, qu'en étendant l'acide avant de distiller sa combinaison avec le carbure, on n'obtenait plus que de l'acétone ordinaire. Ce résultat fournit à M. Schrohe l'occasion de contester la formation d'alcool isoallylique annoncée par M. Berthelot.

MM. Lagermark et Eltekoff (4) renouvelèrent les expériences de M. Schrohe et ne purent constater que la formation d'acétone, en faisant varier, dans une série d'expériences, la concentration de l'acide employé.

En 1884 M. Kutscheroff (5) soumit l'allylène au procédé d'hydra-

(1) BERTHELOT, *Bull. Soc. chim.*, t. 14, p. 117.

(2) SCHROHE, *Berichte*, t. 8, p. 17.

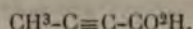
(3) *Ibid.*, p. 367.

(4) LAGERMARK et ELTEKOFF, *Berichte*, t. 10, p. 637.

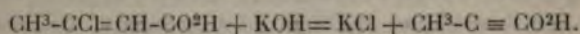
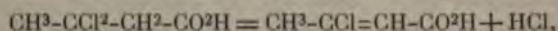
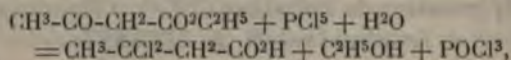
(5) KUTSCHEROFF, *Berichte*, t. 14, p. 1541.

tation par les sels mercuriques et n'obtient encore, comme résultat de plusieurs expériences, que le diméthylcarbonyle.

Pour hydrater l'allylène, j'ai eu recours au procédé que j'avais employé pour l'acétylène, c'est-à-dire que je me suis adressé à l'acide allylène-carbonique, plus connu sous le nom d'acide tétrolique



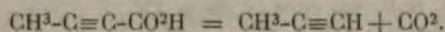
La préparation de cet acide a été effectuée par un procédé classique que je rappelle ici. On traite l'éther acétylacétique successivement par le perchlorure de phosphore et l'eau. La réaction donne d'abord l'acide β -dichlorobutyrique qui perd immédiatement une molécule d'acide chlorhydrique, suivant la règle connue, et se transforme en acide β -chlorocrotonique. Traité par la potasse, cet acide donne régulièrement l'acide tétrolique :



Comme les quantités d'acide obtenues sont toujours très faibles, il me paraît nécessaire d'indiquer les conditions qui ont donné, après plusieurs opérations, les meilleurs résultats.

On introduit dans trois ballons 200 grammes d'éther acétylacétique et on ajoute dans chaque ballon, en refroidissant, 665 grammes de perchlorure de phosphore. Lorsque tout le perchlorure est ajouté, on chauffe pendant trois heures environ au bain-marie. Quand on n'observe plus de dégagement gazeux, on verse le tout dans 5 volumes d'eau et on extrait à l'aide du benzène, l'acide chlorocrotonique. Le benzène est évaporé et le résidu distillé dans le vide. On obtient ainsi 250 grammes environ d'un liquide jaune clair qu'on introduit dans un ballon avec 500 grammes d'alcool et une solution de 400 grammes de potasse dans 2400 grammes d'eau. Le ballon est chauffé au bain-marie pendant trois heures. On distille l'alcool, on traite par l'acide chlorhydrique étendu et on extrait, par l'éther, l'acide tétrolique mis en liberté.

Très soluble dans l'eau, cet acide fond à 76° et se décompose à 210° en donnant une molécule d'acide carbonique et une molécule d'allylène



C'est cette dernière propriété que j'ai mise à profit pour obtenir, en quantité convenable, un carbure d'une pureté absolue. Mes

expériences ont porté sur 15 grammes d'acide dans une première série d'opérations et sur 30 grammes dans une seconde. Les résultats ont été identiques.

L'acide, dissous dans huit fois son poids d'eau, a été chauffé, dans des tubes en acier, à 325-330°, au bain de nitrates, pendant une demi-heure. Le contenu des tubes a été ensuite distillé avec un excès d'eau. On a recueilli les premières portions constituées par un liquide limpide, tout à fait homogène. Par agitation avec un excès de carbonate de potassium, ce liquide a permis de séparer un corps plus léger que l'eau, qui a été décanté et séché. Il recolorait la fuchsine décolorée par l'acide sulfureux. Traité par deux volumes de bisulfite de sodium, en solution saturée, il a donné, presque instantanément, avec un dégagement de chaleur appréciable, une combinaison bien cristallisée. Les cristaux ont été essorés, et la combinaison bisulfite a été traitée, à l'ébullition, par la lessive de soude étendue. Le produit distillé ayant été traité par le carbonate de potassium, on a isolé un liquide incolore, offrant l'odeur de l'acétone ordinaire. Ce liquide ne réduit ni la liqueur de Fehling ni l'azotate d'argent ammoniacal. Il ne renferme donc pas d'aldéhyde. Traité par la soude et l'iode et chauffé légèrement, il donne un précipité d'iodoforme qui a été caractérisé par la forme hexagonale de ses cristaux.

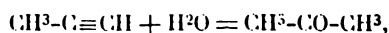
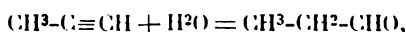
Soumis à la distillation, il passe complètement entre 56 et 57°. Ce point d'ébullition et les propriétés indiquées plus haut suffiraient pour caractériser l'acétone ordinaire. L'analyse a donné :

| | |
|-------------------------|----------------------|
| Substance employée..... | 0,2325 ^{gr} |
| CO ² | 0,5251 |
| H ² O..... | 0,2201 |
| C 0,0..... | 61.58 |
| H 0,0..... | 10.51 |

La théorie exige pour (C³H⁶O) :

| | |
|------------|-------|
| C 0,0..... | 62.66 |
| H 0,0..... | 10.35 |

La fixation des éléments de l'eau sur l'allylène qui pouvait se faire des deux manières suivantes



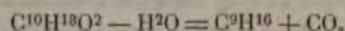
a eu lieu suivant la dernière de ces deux formules, puisque le com-

posé obtenu ne possédait aucune des propriétés réductrices des aldéhydes. Ce résultat est conforme à la règle générale formulée par M. Béhal (1) pour l'hydratation des carbures acétyléniques vrais.

Comme le produit isolé par le carbonate de potassium s'est combiné intégralement au bisulfite de sodium, il en résulte que la réaction de l'eau sur l'allylène, à température élevée, ne donne naissance qu'à un seul produit qui est le diméthylcarbonyle (2) (propanone). Je dois cependant faire remarquer que, dans une opération dont la température s'est élevée, accidentellement, jusqu'à 345°, j'ai observé la formation d'un liquide jaunâtre, insoluble dans l'eau et offrant l'odeur d'oxyde de mésityle (3).

N° 72. — Sur le campholène; par M. GUERBET.

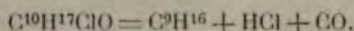
Le campholène a été préparé pour la première fois par Delalande [*Ann. Chim. Phys.* (3), t. 4, p. 125], qui l'obtenait en chauffant de l'acide campholique avec de l'anhydride phosphorique. Il prend naissance dans la réaction



Delalande attribua à ce carbure le point d'ébullition 135-137°. Il trouva pour sa densité de vapeur 4,435, la théorie demandant 4,28.

J'ai repris l'étude de ce carbure et j'ai trouvé qu'après six distillations fractionnées à la colonne Le Bel-Henninger à 4 boules, on obtient un carbure qui bout à 134°.

Ce procédé de préparation est pénible et donne de mauvais rendements. Il est préférable d'employer la méthode suivante, fondée sur la facile décomposition du chlorure de campholyle par une trace d'anhydride phosphorique, suivant la réaction



Dans un ballon tubulé, on met 100 grammes d'acide campholique avec 130 grammes de perchlorure de phosphore, comme pour pré-

(1) BÉHAL, *Thèse de doctorat*, Paris, 1888.

(2) La coloration du bisulfite de rosaniline a été attribuée, par certains auteurs, à des impuretés que l'acétone ordinaire renfermerait toujours. Je dois dire que l'acétone synthétique que j'ai obtenue communique à ce réactif une coloration violette très appréciable.

(3) Il est probable que, dans une première phase de la réaction qu'il serait très intéressant de pouvoir saisir, il se forme d'abord l'alcool isoallylique signalé par M. Berthelot. Cet alcool subissant ensuite, par l'action de la chaleur, une transformation isomérique, donnerait l'acétone.

parer le chlorure de campholyle ; quand le dégagement tumultueux d'acide chlorhydrique a cessé, on distille l'oxychlorure de phosphore formé ; puis on ajoute dans le ballon 1 gramme d'anhydride phosphorique, et on met celui-ci en communication avec un réfrigérant à reflux. On chauffe. Il se dégage en abondance de l'acide chlorhydrique et de l'oxyde de carbone, et, quand ce dégagement devient plus faible, on retourne le réfrigérant et on distille. Le liquide recueilli est lavé avec une solution alcaline, puis à l'eau, et enfin séché sur le chlorure de calcium fondu. On le rectifie alors à la colonne Le Bel-Henninger ; la deuxième rectification donne 46 grammes de carbure bouillant à 132° (la colonne thermométrique ne plongeant pas entièrement dans la vapeur).

Ce carbure a été identifié avec le campholène de Delalande par son analyse, sa densité de vapeur, ses propriétés physiques et chimiques.

| | Trouvé | | Calculé. |
|------------|--------|-------|----------|
| | I. | II. | |
| C 0/0..... | 87.07 | 87.04 | 87.10 |
| H 0/0..... | 13.06 | 13.10 | 12.90 |

La densité de vapeur a été prise par la méthode de V. Meyer dans la vapeur d'aniline.

| | Trouvé. | Calculé. |
|--------------|---------|----------|
| Densité..... | 4.26 | 4.28 |

Les points d'ébullition des deux carbures sont identiques : 134°. La densité du campholène, préparé par la méthode de Delalande, a été trouvée de 0,8118 ; celle du carbure, obtenu avec le chlorure de campholyle, étant 0,8115.

Enfin j'ai vérifié sur le premier la formation d'un iodhydrate identique à celui obtenu avec le second, comme nous le verrons dans la suite.

Le campholène est un liquide incolore ; son odeur est analogue à celle du térébenthène, sa saveur est brûlante. Il bout à 134° sous la pression de 758 millimètres. Sa densité à l'état liquide est 0,8115. Il est dénué de pouvoir rotatoire. Insoluble dans l'eau, il se dissout dans l'alcool, se mêle à l'éther, au chloroforme, au sulfure de carbone.

Exposé sur le mercure dans une éprouvette remplie d'oxygène, il absorbe ce gaz assez rapidement en donnant des produits résineux.

Il ne donne aucun précipité quand on l'agite avec une solution

ammoniacale de chlorure cuivreux ou avec une solution ammoniacale d'azotate d'argent.

Si on chauffe dans un tube à essai 1 goutte de campholène avec 1 ou 2 gouttes d'acide sulfurique pur jusqu'à ce que le mélange devienne brun, puis qu'on ajoute quelques centimètres cubes d'alcool, on voit aussitôt apparaître une coloration verte intense analogue à celle d'une dissolution de chlorophylle.

L'acide nitrique l'attaque facilement et le résinifie. Une ébullition prolongée avec cet agent donne naissance à un mélange d'acides, parmi lesquels j'ai pu caractériser l'acide acétique par l'odeur de son éther et l'acide oxalique par sa réaction sur les sels de chaux.

L'acide chromique le détruit facilement, il n'a pas été possible d'extraire de corps définis du produit de cette oxydation.

Action du brome sur le campholène. — Le brome, ajouté au campholène refroidi à 0°, l'attaque violemment avec dégagement d'acide bromhydrique. Mais si, dans une dissolution chloroformique de campholène au dixième, on verse une solution chloroformique de brome au dixième, le brome est absorbé tranquillement et cesse de l'être quand on en a ajouté 1 molécule pour 1 molécule de campholène. Il n'y a pas de dégagement sensible d'acide bromhydrique si l'on a eu soin de tenir dans la glace le vase où a lieu la réaction et si l'on a ajouté la solution de brome par petites portions.

Le composé formé est très instable et perd son brome à l'état d'acide bromhydrique si l'on évapore le chloroforme.

En présence du bromure d'aluminium, le brome a donné avec le campholène un liquide jaune visqueux duquel il a été impossible d'extraire aucun produit défini.

Action de l'acide iodhydrique gazeux sur le campholène. — Le campholène se combine à l'acide iodhydrique molécule à molécule. Pour obtenir cet iodhydrate, on fait passer un courant de gaz acide iodhydrique dans du campholène contenu dans un verre de Bohême. Le gaz est absorbé avec dégagement de chaleur, et la température peut s'élever à 60° et au delà. Il est bon de ne pas dépasser cette température, et, quand le gaz commence à ne plus être absorbé, il est avantageux de refroidir dans la glace. Dès le commencement, le carbure se colore en jaune rougeâtre, puis en brun. Quand le gaz n'est plus absorbé, le vase étant plongé dans l'eau glacée, on voit le liquide cristalliser peu à peu, puis se prendre en masse. Les cristaux sont alors essorés rapidement à la trompe sur du coton de verre; il s'écoule un liquide coloré en brun, tandis qu'il reste

sur le coton de verre une masse cristalline à peine colorée en jaune.

Ces cristaux perdent rapidement de l'acide iodhydrique en se liquéfiant ; aussi est-il nécessaire, pour les analyser, de les essorer le plus rapidement possible et de les enfermer aussitôt après dans un tube taré d'avance qu'on bouche immédiatement. Malgré ces précautions, l'analyse a donné une teneur en iode un peu inférieure à celle exigée pour la formule $C^9H^{16}HI$.

| | |
|-----------------------|----------------------|
| Matière employée..... | 0,5295 ^{gr} |
| Agl..... | 0,4835 |

ou en centièmes :

| | Trouvé. | Calculé
pour $C^9H^{16}HI$. |
|-----------|---------|---------------------------------|
| Iode..... | 49.35 | 50.39 |

Ce dosage a été fait par la chaux.

Recueilli aussitôt après essorage, l'iodhydrate de campholène se présente sous l'aspect d'une poudre cristalline un peu jaune, mouillée d'une petite quantité d'eau-mère qu'il est impossible de lui enlever complètement. Il fond vers 52° si on le chauffe rapidement.

Conservé dans un flacon bouché, il se colore rapidement en brun et se liquéfie peu à peu. Au contact de l'eau, il devient pâteux immédiatement, puis de plus en plus liquide en perdant de l'acide iodhydrique. Si on fait bouillir le mélange, l'acide iodhydrique est complètement enlevé, pourvu que la masse d'eau soit assez considérable. Au contact d'une solution alcaline, la décomposition est très rapide.

Si on verse une solution d'iodhydrate de campholène dans l'acide acétique sur de l'acétate d'argent sec délayé dans le même acide, il se produit immédiatement de l'iodure d'argent, tandis que la presque totalité du campholène se trouve régénérée. Il ne se produit qu'une quantité très faible d'un liquide d'odeur agréable qui bout dans le vide vers $90-95^\circ$ et que je n'ai pu obtenir assez pur pour que l'analyse donne des chiffres s'appliquant à un corps défini.

La meilleure manière de régénérer le campholène de son iodhydrate consiste à le chauffer quelques minutes avec la potasse alcoolique. Quel que soit le mode de décomposition adopté parmi ceux cités plus haut, le carbure régénéré est du campholène pur bouillant à 134° et susceptible de redonner l'iodhydrate par l'action de

l'acide iodhydrique. Aussi peut-on se servir de cette combinaison pour purifier le campholène.

Action sur le campholène de l'acide iodhydrique à 280°. — Le campholène, chauffé à 280° avec une solution saturée à 0° d'acide iodhydrique, donne naissance à un carbure de formule C^9H^{18} .

Pour l'obtenir, on chauffe à 270-280° pendant douze heures, en tubes scellés, 100 grammes de campholène avec 2 fois son volume de la solution d'acide iodhydrique saturée à 0°. A l'ouverture des tubes, on constate une pression peu considérable. Le liquide qu'ils renferment est séparé en deux couches, dont la supérieure est colorée en rose. On décante celle-ci, on l'agite avec une solution faible de soude, puis avec de l'eau; enfin on la sèche sur le chlorure de calcium fondu. On soumet ensuite le liquide à la distillation fractionnée à la colonne Le Bel-Henninger. On recueille ainsi 8 grammes de produit entre 125 et 130°; 60 grammes de 130 à 135°; 20 grammes au-dessus de 135°. Les portions 125-130° et 130-135° sont alors agitées à plusieurs reprises avec l'acide sulfurique fumant pour enlever le peu de campholène qu'elles peuvent renfermer. On renouvelle l'acide tant qu'il se colore par agitation à froid, puis on rectifie sur le sodium. A la deuxième rectification, on obtient 24 grammes d'un carbure bouillant de 130 à 132°, la tige du thermomètre ne plongeant pas dans la vapeur.

Ce carbure, soumis à l'analyse, a donné les résultats suivants :

| | |
|-----------------------|--------------|
| Matière employée..... | gr
0,2312 |
| CO ₂ | 0,7260 |
| H ₂ O..... | 0,2970 |

soit en centièmes :

| | Trouvé. | Calculé
pour C^9H^{18} . |
|--------|---------|-------------------------------|
| C..... | 85.61 | 85.71 |
| H..... | 14.27 | 14.29 |

La densité de vapeur a été prise par la méthode de V. Meyer dans la vapeur d'aniline.

| | Trouvé. | Calculé. |
|--------------|---------|----------|
| Densité..... | 4.35 | 4.36 |

Ce carbure est incolore, a l'odeur de pétrole, bout à 132-134°. Sa densité à 0° est 0,783.

Il a tous les caractères des hexahydrures benzéniques. En effet, il ne fixe pas le brome, n'est attaqué à froid ni par l'acide sulfurique fumant, ni par l'acide nitrique fumant. A chaud, cette attaque n'a lieu qu'avec une extrême lenteur. Le brome en présence du

chlorure d'aluminium donne, en même temps qu'un produit bromé que nous étudierons dans la suite, une matière résineuse qui se dissout dans l'alcool avec une coloration verte, comme le fait l'hexahydrotoluène [Maquenne, *Ann. Chim. Phys.* (6), t. 23, p. 279].

Action du mélange d'acides nitrique et sulfurique fumants sur le carbure C^9H^{18} . — On a mis dans un matras à long col réuni à un réfrigérant à reflux 5 grammes de ce carbure avec 100 centimètres cubes d'acide sulfurique fumant et 50 centimètres cubes d'acide nitrique fumant. Le mélange a été chauffé à 60-70°. Il se dégage alors lentement des vapeurs rutilantes, et, au bout de plusieurs jours de chauffe, on voit quelques petits cristaux à la partie inférieure du carbure qui surnage. On continue à chauffer pendant dix fois vingt-quatre heures. Au bout de ce temps, le carbure a disparu à peu près entièrement. On sépare les cristaux en passant le contenu du matras sur du coton de verre. On les lave à l'acide sulfurique, puis à l'eau, enfin on les fait cristalliser dans l'alcool bouillant. Après un certain nombre de cristallisations, on obtient une très petite quantité de cristaux fondant à 185°. Ces cristaux sont blancs, presque insolubles dans l'alcool froid, peu solubles dans l'alcool bouillant, assez solubles dans le benzène. Ils ne se dissolvent pas dans les alcalis et renferment de l'azote. Ce sont les propriétés du trinitropseudocumène. La petite quantité de matière obtenue n'a pas permis d'en faire l'analyse quantitative.

Action du brome en présence du bromure d'aluminium sur le carbure C^9H^{18} . — M. Gustavson (*D. ch. G.*, t. 14, p. 1709) a montré qu'en général les carbures benzéniques possédant des chaînes latérales donnaient, quand on les traite avec le brome additionné d'une petite quantité de bromure d'aluminium, des dérivés bromés dans lesquels tous les atomes d'hydrogène du noyau, et ceux-là seulement, sont substitués par du brome. Les hexahydrures benzéniques, comme l'hexahydrotoluène et l'hexahydropseudocumène, traités de même, donnent les mêmes dérivés bromés des carbures benzéniques correspondants, ainsi que l'a montré M. Konowaloff (*Journ. de la Soc. chim. russe*, t. 19, p. 255).

J'ai pensé que cette méthode me permettrait d'obtenir avec le carbure C^9H^{18} , provenant de l'hydrogénation du campholène, un dérivé bromé déjà connu qui me permettrait d'identifier ce carbure avec un carbure connu. L'expérience a vérifié mes prévisions.

J'ai mis, dans un matras à long col, 100 grammes de brome bien sec auquel j'ai ajouté par petits fragments 1 gramme d'aluminium. Celui-ci se transforme en bromure d'aluminium, avec dégagement

de chaleur et de lumière. Quand tout l'aluminium a été ajouté et que, par agitation du matras, on ne constate plus aucune réaction, on plonge celui-ci dans l'eau glacée et on ajoute par très petites portions et en agitant chaque fois, 10 grammes du carbure C^9H^{18} . On abandonne ensuite le mélange à lui-même pendant quelques heures, en l'agitant de temps en temps. Quand le dégagement d'acide bromhydrique devient très peu abondant, au bout de trois ou quatre heures, le tout est versé dans deux ou trois litres d'une solution étendue de bisulfite de soude. La masse pâteuse qui se précipite est lavée à l'eau, puis délayée dans l'éther. On essore à la trompe la bouillie obtenue. L'éther dissout une matière résineuse brun verdâtre, et il résulte de l'essorage un produit solide qu'on lave d'abord à l'alcool qui enlève les dernières traces d'eau qui le mouillent, puis, à plusieurs reprises, avec de petites quantités d'éther. On obtient ainsi une masse cristalline colorée qu'on fait cristalliser plusieurs fois dans le benzène bouillant. Enfin, les cristaux obtenus et encore un peu colorés, sont sublimés dans un tube à essai plongé dans l'acide sulfurique chauffé à $230-240^\circ$. Ils fondent alors à 228° , la tige du thermomètre ne plongeant pas entièrement dans le bain qui sert à chauffer ou à 233 , la tige du thermomètre plongeant dans ce bain.

Ce dernier point de fusion est précisément celui donné par M. Jacobsen (*Berichte*, t. **19**, p. 1222) pour le tribromopseudocumène. L'analyse montre d'ailleurs que le corps obtenu a la composition de ce corps.

Combustion.

| | I. | II. |
|-----------------------|----------------------|---------------------|
| Matière employée..... | 0,2520 ^{gr} | 0,551 ^{gr} |
| CO ² | 0,2780 | 0,607 |
| H ² O..... | 0,0595 | 0,134 |

Dosage du brome par la chaux.

| | I. | II. |
|-----------------------|----------------------|----------------------|
| Matière employée..... | 0,3477 ^{gr} | 0,4047 ^{gr} |
| AgBr..... | 0,5467 | 0,6370 |

soit en centièmes :

| | Trouvé | | Calculé
pour $C^9H^9Br^3$. |
|---------|--------|-------|--------------------------------|
| | I. | II. | |
| C..... | 30.08 | 30.05 | 30.25 |
| H..... | 2.60 | 2.70 | 2.52 |
| Br..... | 66.98 | 66.97 | 67.22 |

Rapprochons les propriétés du carbure C^9H^{16} de celles de l'hexahydropseudocumène :

| | Carbure C^9H^{16} . | Hexahydropseudocumène. |
|---|-----------------------|------------------------|
| Point d'ébullition..... | 132-134° | 135-136° |
| Densité à 0°..... | 0,783 | 0,7812 |
| Point de fusion du dérivé nitré..... | 185° | 185° |
| Point de fusion du dérivé tribromé $C^9H^9Br^3$ | 233° | 233° |

Nous voyons que les points d'ébullition et les densités sont un peu différentes ; mais les difficultés de purification de ces carbures expliquent suffisamment ces différences et l'identité des points de fusion des dérivés bromés et nitrés indique l'identité des deux carbures.

D'ailleurs, nous avons vu que le carbure C^9H^{16} possède les propriétés chimiques d'un hexahydrure benzénique.

Le campholène, qui lui a donné naissance par hydrogénation, serait, d'après cela, un tétrahydropseudocumène.

Action de l'acide sulfurique sur le campholène. — L'acide sulfurique, agité avec le tiers de son poids de campholène, noircit rapidement ; en même temps, il se dégage de l'acide sulfureux avec production de chaleur. On voit le volume de carbure diminuer peu à peu, puis l'absorption cesse. Le carbure qui surnage est décanté et agité de nouveau avec l'acide sulfurique, puis lavé, séché sur le chlorure de calcium et rectifié ; 120 grammes de campholène ont ainsi donné 37 grammes de produit brut, dont les trois quarts passent entre 131 et 139° ; de 139 à 200°, il ne passe qu'une quantité insignifiante de produit, et il reste dans le ballon un corps épais de couleur brune. Après six rectifications successives à la colonne Le Bel-Henninger, on obtient 7 grammes d'un carbure bouillant à 135-137°. Après agitation répétée avec l'acide sulfurique fumant légèrement chauffé, ce point d'ébullition s'abaisse à 132-134°.

Ce carbure répond à la formule C^9H^{16} , comme le montrent les résultats de l'analyse et de la détermination de la densité de vapeur.

| | I. | II. |
|-----------------------|---------------------|----------------------|
| Matière employée..... | 0,223 ^{gr} | 0,3100 ^{gr} |
| CO ₂ | 0,700 | 0,9715 |
| H ₂ O..... | 0,289 | 0,3950 |

soit en centièmes :

| | Trouvé | | Calculé pour C^9H^{16} . |
|--------|--------|-------|----------------------------|
| | I. | II. | |
| C..... | 85.61 | 85.35 | 85.71 |
| H..... | 14.40 | 14.17 | 14.29 |

La densité de vapeur a été prise par la méthode de V. Meyer, dans la vapeur d'aniline.

| | Trouvé. | Calculé. |
|--------------|---------|----------|
| Densité..... | 4.35 | 4.36 |

La densité à 0° de ce liquide est 0,783.

Le brome est sans action sur lui à la température ordinaire.

Les acides sulfurique et nitrique fumants ne l'attaquent qu'à chaud et avec une extrême lenteur.

Le mélange de ces deux acides ne l'attaque pas non plus à froid. A chaud, l'attaque a lieu très lentement. Je n'ai pu isoler de produit cristallisé de la matière jaune visqueuse résultant de cette action.

L'oxydation au moyen de l'acide nitrique ou de l'acide chromique n'a fourni non plus aucun produit défini.

Si on traite ce carbure par le brome, en présence du bromure d'aluminium, comme il est dit plus haut, on obtient un dérivé bromé qui fond à 226-227° et qui répond à la formule $C^9H^9Br^3$, comme le montre l'analyse :

| | |
|-----------------------|--------------|
| Matière employée..... | gr
0,3220 |
| AgBr..... | 0,5075 |

soit en centièmes :

| | Trouvé. | Calculé
pour $C^9H^9Br^3$. |
|---------|---------|--------------------------------|
| Br..... | 67.06 | 67.22 |

Les propriétés du carbure montrent qu'il est identique à celui de même composition, que fournit l'action de l'acide iodhydrique à 280° sur le campholène et que nous avons caractérisé plus haut comme étant l'hexahydropseudocumène.

Dicampholène. — L'acide sulfurique résultant du traitement du campholène, et que nous avons séparé par décantation du carbure que nous venons d'étudier, est fortement coloré en brun rougeâtre. On le verse peu à peu en agitant dans trois litres d'eau froide. Il se sépare une couche liquide noire verdâtre qui surnage; on la lave à l'eau à plusieurs reprises pour la débarrasser de l'acide sulfurique. Comme elle s'émulsionne facilement avec l'eau, il faut effectuer les lavages sans agitation trop violente. Le liquide huileux est ensuite décanté, puis séché sur le chlorure de calcium. Il y en a 60 grammes qu'on distille sous trois centimètres de mercure. On recueille, à la première distillation : 9 grammes avant 165°, 31 grammes entre 165 et 175°, et 6 grammes entre 175 et 185°. Il reste un résidu noir poisseux. La portion 165-175°, soumise à deux rectifications, sous

3 centimètres de mercure et sur le sodium, donne 12 grammes d'un liquide un peu jaune bouillant entre 165 et 168°. Ce corps répond à la formule $(C^9H^{16})_2$.

| | I. | II. |
|-----------------------|--------|--------|
| Matière employée..... | 0,2670 | 0,2252 |
| CO ₂ | 0,8587 | 0,7215 |
| H ₂ O..... | 0,3145 | 0,2535 |

soit en centièmes :

| | Trouvé | | Calculé. |
|--------|--------|-------|----------|
| | I. | II. | |
| C..... | 87.16 | 87.35 | 87.10 |
| H..... | 13.10 | 12.50 | 12.90 |

La densité de vapeur a été prise dans l'azote, par la méthode de V. Meyer, dans la vapeur de mercure.

| | Trouvé. | Calculé. |
|--------------|---------|----------|
| Densité..... | 7.70 | 8.56 |

Comme on le voit, la densité trouvée est un peu faible ; l'expérience, renouvelée plusieurs fois, a donné des résultats variant entre 7,10 et 7,70. Cela tient sans doute à ce que le carbure se décompose à la température à laquelle l'opération est faite.

Ce carbure, que j'appellerai *dicampholène*, est un liquide de consistance huileuse, légèrement coloré en jaune, son odeur rappelle celle du colophène. Sa densité à 0°, est 0,8998. Il bout à 165-168° sous 3 centimètres de mercure ou à 266-270° sous la pression ordinaire, avec décomposition partielle.

Il s'oxyde rapidement à l'air en devenant résineux. Exposé sur la cuve à mercure, dans une éprouvette remplie d'oxygène, il absorbe celui-ci en quarante-huit heures.

Cette transformation du campholène par l'acide sulfurique est tout à fait analogue à celle que subit le tétrahydrotoluène de l'huile de résine ou de la perséite, sous l'influence du même agent [Renard, *Ann. Chim. et Phys.* (6), t. 4, p. 231 ; (Maquenne, *ibid.* (6), t. 28, p. 279)].

N° 73. — De la coloration bleue que prend la leuco-auramine au contact des acides ; par M. A. ROSENSTIEHL.

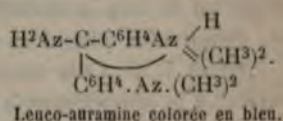
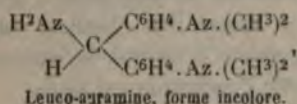
J'ai montré récemment (1) que dans les dérivés du triphénylcarbinol, la coloration apparaît quand il y a dans la molécule deux

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. 44 et 42, p. 213.

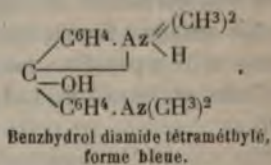
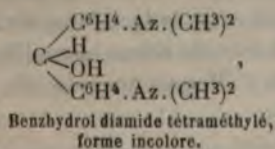
radicaux de fonctions chimiques opposées. L'un de ces radicaux est soudé au carbone méthanique, l'autre est placé en *para* dans un au moins, le plus souvent dans deux, des groupes phényles. Cette conclusion est d'accord avec la grande généralité des faits connus. Il y a cependant une exception à signaler, et c'est l'étude expérimentale de cette exception qui fait l'objet de la présente note.

En étudiant la leuco-auramine, Graebe (1) a observé que sous l'action de l'acide chlorhydrique, elle prend en se dissolvant, une coloration bleue fugace; la même coloration se produit par l'acide acétique étendu, faiblement à froid, abondamment à chaud. L'acide acétique cristallisable produit le même phénomène; mais la liqueur reste colorée à froid en un bleu très riche.

Sans examiner les produits de la réaction, Graebe admet que la leuco-auramine existe sous deux modifications, l'une incolore, l'autre bleue, et il propose pour ces deux formes de la même substance, les formules de constitution suivantes:



En établissant ces deux formules, Graebe attribue la coloration à la liaison double spéciale qui, dans l'hypothèse de MM. E. et O. Fischer serait la cause de la coloration dans les dérivés du di- et du triphénylcarbinol; et il cite, comme l'ayant devancé dans cette voie, Victor Meyer (2), qui attribue au benzhydrol de Michler deux formules de constitution différente, parce que ce corps, incolore à l'état libre, produit des dissolutions bleues avec les acides.



Le fait d'un leuco dérivé prenant une coloration sous l'action des acides a quelque chose de si insolite, qu'il demande un examen approfondi.

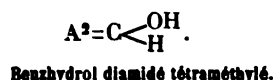
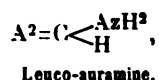
Les colorations observées par Graebe se retrouvent d'ailleurs

(1) *D. ch. G.*, t. 20, p. 3265.

(2) *D. ch. G.*, t. 20, p. 1732 et 1733.

avec les mêmes particularités quand on traite par les acides le benzhydrol diamidé, tétraméthylé. Les deux corps présentent, de plus, une parenté de constitution qui ressort nettement de la comparaison de leurs formules.

Afin de porter l'attention sur le point essentiel dans ce qui va suivre, je représente par A le groupe $C^6H^4.Az(CH^3)_3$, qui ne subit aucune métamorphose.



Le groupe AzH^3 de la première formule est remplacé par OH dans la seconde.

De la leuco-auramine pure, préparée d'après les indications de Graebe, est dissoute dans de l'acide chlorhydrique étendu; le liquide est chauffé au bain-marie. S'il se colore en bleu, on ajoute goutte à goutte de l'acide jusqu'à décoloration. On peut, par des essais de teinture, suivre la transformation qui est très rapide au début et se ralentit ensuite. La matière colorante bleue teint admirablement le coton mordancé au tannin et à l'émétique, en un bleu violacé fort riche. Un excès d'acide minéral entravant la teinture, on neutralise par de l'acétate de soude.

Après une digestion de trente minutes environ, la transformation est très avancée. On alcalinise par de la soude caustique; il se forme un précipité incolore qui devient cristallin pendant le refroidissement du liquide. Ce précipité, lavé et séché, a été essayé en teinture comparativement avec du benzhydrol diamidé tétraméthylé, pur.

Il se comporte comme un mélange renfermant 90 0/0 de son poids d'hydrol.

Les autres 10 0/0 sont de la leucobase non transformée.

Si je n'ai pas prolongé l'action de l'acide chlorhydrique jusqu'à la transformation totale, c'est que je savais le benzhydrol lui-même très instable.

Je montrerai dans un autre travail, que ce corps en solution acide, même à froid, subit une altération profonde. Le produit principal de cette décomposition est $A^3 = C-H$, la leucobase du violet hexaméthylé, qui se forme rapidement, surtout si la quantité d'acide employée n'excède pas celle qui est nécessaire pour former la chlorhydrine bleue. Cette instabilité empêche de se servir d'acide acétique; car l'acétine de l'hydrol est encore plus instable

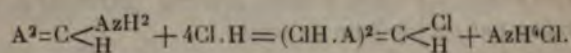
que sa chlorhydrine; à peine le benzhydrol est-il formé, qu'une partie se décompose pour former $A^3 \equiv C-H$, corps qui paraît représenter l'équilibre le plus stable.

Le produit brut de la réaction renfermant, comme il a été dit, encore 10 0/0 de leucobase non altérée, est recristallisé dans l'éther, deux fois. La purification est suivie dans ses progrès par des essais de teinture. Les dernières traces de leuco-auramine paraissent s'éliminer difficilement; car les cristaux du produit prennent peu à peu, à l'air, une légère teinte jaune, qui rappelle leur origine: la coloration est sans doute due à des traces d'auramine.

Séchés dans le vide, les cristaux présentent la composition qui correspond à la formule $C^{17}H^{22}Az^3O$:

| | Trouvé. | Calculé. |
|---------|---------|----------|
| C..... | 75.27 | 75.56 |
| H..... | 8.18 | 8.15 |
| Az..... | 10.41 | 10.37 |

Il fond à 96-98° comme le benzhydrol de Michler (1), préparé par la réduction de la cétone $A^3=C=O$ à l'aide de l'amalgame de sodium; les caractères de solubilité et la forme cristalline sont les mêmes. L'équation qui lui donne naissance est simple:



Leuco-auramine.

Chlorhydrate
de la chlorhydrine
du diphenylcarbinol-
diamidé tétraméthylé (2).

Elle est nette ainsi que cela ressort des rendements obtenus: 21 grammes d'auramine ont donné 1^{gr},19 d'ammoniaque et 19 grammes de produit brut à 90 0/0 d'hydrol, ce qui donne:

| | |
|---------------------|--------------------|
| Hydrol..... | 17,1 ^{gr} |
| Leuco-auramine..... | 1,9 |

Le calcul pour 1^{gr},19 d'ammoniaque demande 18^{gr},8 d'hydrol.

Cette formation de benzhydrol amidé et méthylé rend compte des réactions qui ont lieu quand on met en présence la leuco-auramine, la diméthylaniline ou d'autres amines et un acide.

Ce n'est pas sur la leuco-auramine que se condensent ces amines, mais bien sur le benzhydrol amidé et méthylé qui se

(1) NATHANSON et MULLER, *D. ch. G.*, t. 22, p. 1879.

(2) *Comptes rendus*, t. 116, p. 194.

forme aussitôt sous l'influence de l'action des acides chlorhydrique ou acétique.

En résumé, l'idée d'une modification bleue de la leuco-auramine doit être abandonnée ; le corps que Graebe a considéré comme tel est le benzhydrol diamidé et tétraméthylé $A^2 = C \begin{smallmatrix} OH \\ H \end{smallmatrix}$ dont la chlorhydrine $[(CH^3)^2Az.C^6H^4]^2 = C \begin{smallmatrix} Cl \\ H \end{smallmatrix}$ possède une riche coloration bleue, et qui rentre dans le cas général dont il a été parlé au début de cette note.

N° 74. — L'essence d'ylang-ylang ; par M. A. REYCHLER.

Les recherches faites pour connaître la composition de cette essence se trouvent relatées dans l'excellent ouvrage de M. le Dr G. Bornemann : *Die flüchtigen öle des Pflanzenreiches*. La première date de 1873 et a été publiée par M. Gal dans le tome 76 des *Comptes rendus*.

D'après cet auteur, l'essence distille de 160 à 300° sans laisser de résidu. Elle ne renferme pas d'aldéhydes. La potasse caustique en solution alcoolique produit une saponification partielle avec formation de benzoate alcalin et d'un mélange d'alcools insolubles dans l'eau, bouillant de 170 à 200°. La nature de ces alcools n'a pas été déterminée.

En 1881, M. Flückiger (1), publiant des résultats obtenus sous sa direction par M. A. Convert, annonce que l'acide benzoïque n'existe dans l'essence qu'en très petite quantité. Cet acide y serait accompagné d'un phénol et d'une aldéhyde ou d'une cétone (faible précipitation cristalline par le bisulfite de sodium).

Je n'oserais assurer que ces deux travaux se rapportent à la même essence. L'ylang-ylang figure dans le prix courant de la maison Schimmel et C°, de Leipzig, sous la dénomination d'*oleum Anonæ odoratissimæ*, et provient d'une plante arborescente cultivée aux îles Philippines. Or, M. Flückiger peut avoir travaillé l'*oleum Canangæ* (Schimmel et C°), essence moins fine et beaucoup moins coûteuse, originaire de Java, des Indes ou de la Réunion.

En présence de ces données, plus ou moins douteuses et contradictoires, je me suis proposé d'étudier à nouveau l'essence d'ylang-ylang et l'essence de cananga, sans tenir compte des pu-

(1) *Archiv der Pharmacie*, (3), t. 13, p. 24 ; *Chemisches centralblatt*, t. 12, p. 249.

blications antérieures. J'ai commencé par l'oleum anonæ odoratissimæ, marque Sartorius, première qualité.

Par un essai qualitatif, j'ai cherché tout d'abord si réellement l'huile renferme une aldéhyde ou une cétone. J'ai mêlé, par une agitation énergique, 9 grammes d'essence, 6 à 7 centimètres cubes d'une solution très concentrée de bisulfite de sodium, 3 centimètres cubes d'eau et 18 à 20 centimètres cubes d'alcool. Après plusieurs heures de contact, j'ai isolé par filtration un précipité blanc, de consistance glutineuse, durcissant dans l'éther. L'addition d'éther au filtrat a produit une nouvelle quantité du même précipité.

Cette matière, qui se forme en quantité assez notable, est insoluble dans l'éther, l'acide acétique, la térébenthine, même lorsque ces dissolvants sont employés à leur température d'ébullition. Elle n'est pas décomposée par une solution bouillante de carbonate de sodium ou d'acide sulfurique. Elle est attaquée par l'acide nitrique fumant, surtout si l'on chauffe; l'addition d'eau donne un précipité et une solution, laquelle ne renferme pas d'acide sulfurique. Il ne saurait donc être question de considérer la matière précipitée comme une combinaison bisulfitique, et la présence d'une aldéhyde ou d'une cétone doit être considérée comme non démontrée.

En présence de ce résultat négatif, j'ai cru qu'il valait mieux renoncer à l'emploi d'agents chimiques et recourir directement à la distillation sous pression réduite.

L'analyse organique de l'essence employée a fourni les chiffres suivants :

| | |
|--------------------------|---------|
| Carbone..... | 80.38 % |
| Hydrogène..... | 10.13 |
| Oxygène (par diff.)..... | 9.49 |

J'ai mis en œuvre 149^{gr},4 de cette matière. Par une distillation, sous la pression de 100 millimètres, et deux fractionnements complets, sous une pression de 30 à 23 millimètres, j'ai séparé les matières suivantes :

| | POIDS DISTILLÉ
par degré
thermométrique. | POIDS. | TEMPÉRATURE. |
|--------------------------|--|-------------|--------------|
| Fraction 0..... | 57
? | 2,2
10,9 | ?
< 100° |
| — I..... | ? | 10,9 | 100-108° |
| — II..... | 5,82 | 34,9 | 108-112 |
| — III..... | 1,85 | 11 | 112-125 |
| — IV..... | 0,43 | 8,3 | 125-130 |
| — V..... | 0,66 | 4,8 | 130-141 |
| — VI..... | 2 | 22 | 141-146 |
| — VII..... | 5,25 | 26,2 | » |
| Résidu non distillé..... | » | 21 | » |
| Perte..... | » | 8 | » |

La fraction 0 est constituée par les quelques gouttes de liquide que je laissais parfois couler pour nettoyer le tube réfrigérant au commencement de la redistillation d'une fraction.

Les fractions II et VII correspondent manifestement à des phases de distillation très active et excitent tout d'abord l'intérêt.

Traitement des fractions II et III. — L'analyse de ces deux fractions donne des résultats quasi identiques. J'ai trouvé :

Pour le II :

| | |
|----------------|---------|
| Carbone..... | 76.44 % |
| — | 76.85 |
| Hydrogène..... | 9.60 |
| — | 9.82 |
| Oxygène..... | 13.96 |
| — | 13.33 |

Pour le III :

| | |
|----------------|-------|
| Carbone..... | 76.70 |
| Hydrogène..... | 9.65 |
| Oxygène..... | 13.65 |

La densité du liquide n° II, prise à la balance de Westphal et à la température de 15°, est 0,9405. Le poids moléculaire (moyen) déterminé par cryoscopie en solution acétique fut trouvé = 147.

De l'ensemble de ces données, c'est-à-dire de leur incompatibilité, j'ai tiré la conclusion que la matière n° II ne constituait pas une substance définie, mais un mélange. De plus, la faible teneur en hydrogène faisait prévoir la présence d'un corps de la série aromatique.

J'ai alors réuni les n° II et III, et prévoyant une teneur en

acide benzoïque, j'ai soumis le mélange à la saponification. Les 35 grammes qui me restaient des fractions II-III ont été additionnés de 18 grammes de potasse caustique dissous dans 200 grammes d'alcool.

La transformation s'opère à froid ; mais, pour l'achever, j'ai chauffé pendant un certain temps. Par addition d'eau et distillation alcaline dans un courant de vapeur, j'ai séparé un distillat et un résidu.

Traitement du résidu de distillation. — L'addition d'acide chlorhydrique y produit un précipité cristallin, formé de fines aiguilles généralement groupées en lamelles plus ou moins larges. J'ai obtenu directement 3 grammes de cette matière. Par extraction éthérée des eaux-mères, j'ai obtenu un nouveau rendement de 1^{er},2. L'acide organique ainsi préparé est assez soluble dans l'eau bouillante et cristallise par le refroidissement en aiguilles ou en lames. Purifié par traitement alcalin au noir animal, reprécipité par HCl étendu et recristallisé dans l'eau, il manifeste des signes de fusion vers 115-116°, mais ne fond réellement que vers 121°. Le sel d'argent de l'acide est insoluble dans l'eau froide et renferme 46,91 0/0 d'argent métallique.

Toutes ces données cadrent parfaitement avec la composition et les propriétés de l'acide benzoïque, et M. Gal a eu parfaitement raison d'annoncer la présence de cet acide en quantité notable. L'acide benzoïque se trouve probablement éthérifié dans l'essence. Comme j'ai déjà introduit de l'alcool éthylique dans ma matière, je renonce provisoirement à rechercher la nature du radical organique renfermé dans le benzoate.

Les eaux-mères de l'acide benzoïque donnent une coloration violette assez marquée par l'addition d'une trace de chlorure ferrique. Cette observation rappelle une indication de M. Flückiger relative à la présence d'un phénol.

Traitement du distillat. — L'huile surnageante, séparée par l'entonnoir à robinet, pèse environ 26 grammes. Les eaux-mères (alcooliques) retiennent une certaine quantité de produit : 5^{er},5 ont pu être extraits par l'éther.

Les 26 grammes d'abord obtenus ont été séchés sur chlorure de calcium, puis soumis à la distillation fractionnée dans le vide. Ils ont fourni 4^{er},5 de produit de tête, 12^{er},2 de produit de cœur et 5 grammes de résidu, dont la présence de chlorure de calcium dissous rendait la distillation fort difficile. Le produit de cœur redistillé a donné 8^{er},8 d'une matière bouillant de 96 à 105°, sous une pression de 20 millimètres, et renfermant 79,23 0/0 de carbone,

11,63 0/0 d'hydrogène et 9,14 0/0 d'oxygène. Une rectification finale de ce dernier produit m'a donné 7 grammes d'une substance définie, bouillant de 103 à 107° sous une pression de 28 millimètres. L'analyse organique conduit à la formule générale des alcools de la série du géraniol.

| | Trouvé. | Calculé
pour $C^{10}H^{18}O$. |
|---------|---------|-----------------------------------|
| C. | 78.23 | 77.92 % |
| H. | 11.33 | 11.68 |
| O. | 10.44 | 10.40 |

Les travaux les plus récents sur les alcools $C^{10}H^{18}O$ tendent à ramener tous ces corps à une espèce unique, dont le type serait le géraniol, et à attribuer à la présence d'impuretés ce qu'il y a de caractéristique dans les propriétés du rhodinol, du linalool, du coriandrol, etc. En attendant que cette question soit tranchée, il est bon de distinguer les substances par des noms rappelant leur origine. Le nouveau $C^{10}H^{18}O$ que je viens de signaler pourra donc s'appeler *ylangol*.

Toutes les propriétés physiques de l'ylangol sont en accord parfait avec la formule que je lui attribue.

Température d'ébullition. — 103 à 107°, sous 28 millimètres de pression.

Poids moléculaire. — L'examen cryoscopique en solution acétique a conduit au chiffre 150 (théorie 154).

Densité à l'état liquide. — 0,886 à la température de 15°, chiffre obtenu au moyen du pycnomètre de Sprengel.

Indice de réfraction. — L'indice mesuré à l'aide d'un appareil Pulfrich, à la température de 15°,5 et pour la lumière jaune du sodium, a été trouvé 1,47165.

Le pouvoir réfringent moléculaire devient dès lors :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 48,64.$$

La théorie veut 48,79 pour une formule à deux doubles soudures.

Pouvoir rotatoire. — Ainsi que le point d'ébullition, le pouvoir rotatoire rapproche l'ylangol du linalool. Cette propriété physique a été étudiée sur une solution alcoolique renfermant 10,22 0/0 d'ylangol et ayant une densité de 0,8037. La rotation gauche constatée fut de — 3°,4, d'on le pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -20,7$.

L'existence de deux doubles soudures a été confirmée par la détermination de la quantité d'iode fixée par la substance (mé-

thode de Hübl). 0^{gr},240 de substance ont fixé 0^{gr},839 d'iode, soit 349,6 0/0. Dans un deuxième essai, 0^{gr},209 ont fixé 0^{gr},670 d'iode, soit 320,6 0/0. La théorie fait prévoir 330 0/0.

Enfin, dernière confirmation, l'oxydation d'une petite quantité de substance, au moyen du mélange de bichromate et d'acide sulfurique, développe une odeur bien marquée de citral. Par distillation dans un courant de vapeur d'eau, il passe une huile qui fait combinaison cristalline avec le bisulfite de sodium. Je n'ai pas obtenu assez de substance pour faire l'analyse et constater définitivement la formation de citral.

Dans les fractions II-III, j'ai donc trouvé de l'acide benzoïque (éthérifié) et de l'ylangol. Je n'affirme pas qu'il n'y ait pas encore d'autres corps en présence.

Fractions VI et VII. — Ces fractions paraissent également, eu égard à l'intensité de la distillation, renfermer une substance définie en quantité très prépondérante.

L'analyse a donné :

Pour le VI :

| | |
|-----------------|---------|
| Carbone | 84.05 % |
| Hydrogène | 11.45 |
| Oxygène | 4.80 |

Pour le VII :

| | |
|-----------------|-------|
| Carbone | 86.94 |
| Hydrogène | 11.44 |
| Oxygène | 1.62 |

A mesure que le point d'ébullition s'élève, la teneur en oxygène diminue, le carbone et l'hydrogène augmentent. Le poids moléculaire, déterminé par cryoscopie en solution acétique, suit la même progression ascendante : 207 pour le VI, et 217 pour le VII.

Le poids moléculaire et le point d'ébullition (140 à 145° sous une pression de 23 millim.) annoncent nettement un sesquiterpène. Je n'ai pas encore examiné cette fraction de plus près, mais je ne négligerai pas de le faire.

La fraction I et les résidus restent également à étudier.

En terminant cette communication quelque peu provisoire et certainement très incomplète, je prie mes collègues de prendre en considération le travail déjà accompli et de me réserver pendant quelque temps l'achèvement de mon étude. Dans cet achèvement, je comprends l'examen comparatif des essences d'ylang-ylang et de cananga.

(Travail fait au laboratoire de l'Université de Bruxelles.)

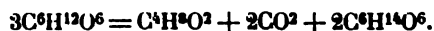
N° 75. — Sur la formation de la mannite dans les vins (suite) ;
par MM. H. et A. MALBOT.

Parmi les fermentations déjà connues par lesquelles on a essayé de rendre compte de la production de la mannite, se trouvent la fermentation butyrique et la fermentation propionique.

Hypothèse de la fermentation butyrique. — La fermentation butyrique est couramment exprimée par l'équation

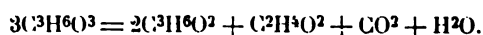


qui met en évidence une production d'hydrogène, et l'on a admis que cet hydrogène pouvait servir à transformer une partie du glucose en mannite, dont la formation serait alors exprimée par l'équation

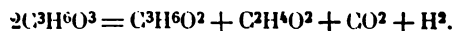


Cependant, en suivant pendant plusieurs mois la fermentation butyrique d'un vin, nous n'avons pu constater la formation de la mannite, et le même résultat négatif a été obtenu par différents chimistes.

Hypothèse de la fermentation propionique. — On sait que l'acide propionique est transformé par l'un des bacilles étudiés par Fitz, d'après l'équation généralement admise :



Cette équation ne peut servir à expliquer la formation de la mannite par voie d'hydrogénation ; mais on peut concevoir une autre équation qui mettrait en évidence une production d'hydrogène, par exemple, la suivante :



La question est de savoir, en supposant que cette nouvelle équation fût exacte, si l'hydrogène produit dans la fermentation propionique serait plus apte que l'hydrogène produit dans la fermentation butyrique à transformer le glucose en mannite.

Recherches faites spécialement en vue de la fermentation mannitique. — Des recherches délicates ont été entreprises par différents observateurs pour étudier et isoler les ferments des vins mannités, et il a été annoncé récemment que MM. Gayon et Dubourg ont obtenu des cultures pures d'un microbe mannitique.

Auparavant, M. Roos, dans une très remarquable étude (1), avait constaté que des ferments qu'il avait retirés des vins mannités pour former des colonies dans des moûts gélatinisés et ensemercer ensuite des liquides neufs, avaient produit « des altérations diverses, mais pas de mannite ».

Il avait constaté aussi qu'il suffisait d'introduire de la levure alcoolique dans un milieuensemencé avec les ferments des vins mannités pour empêcher la production de la mannite, sans cependant empêcher le vin de tourner ultérieurement; en sorte que l'altération du vin n'était pas liée à la production de la mannite.

M. Blarez, de son côté, a constaté la présence de la mannite dans des vins non tournés, et sans se prononcer contre l'aptitude de ces vins à se conserver.

On a signalé généralement la mannite dans des vins dont la fermentation s'est arrêtée après la période tumultueuse; mais il peut s'en produire également, après un certain temps, dans des vins dont la fermentation a été très régulière. C'est ce que nous avons observé dans un vin que nous avons fait, pour nos expériences, au laboratoire. La fermentation s'était effectuée à la température constante de 24°, avec la plus grande régularité. Au bout de huit jours, elle était terminée (2); le vin ne contenait plus de glucose, mais il contenait un principe sucré non directement fermentescible, qui exigeait une ébullition de plusieurs heures avec l'acide chlorhydrique pour donner une réduction avec la liqueur cupropotassique.

Après plusieurs mois, ce principe sucré avait diminué progressivement et avait été remplacé par de la mannite.

La formation de la mannite, dans ces conditions, nous paraît analogue à la transformation du tréhalose en mannite que M. Bourquelot a constatée dans les champignons. Elle est d'ailleurs sans inconvénient, car le vin avait une acidité normale et s'est bien conservé.

Il ne sera pas sans intérêt d'ajouter que dans un vin *fait en blanc*, qui contenait un excès d'acide sulfureux au moment où nous l'avons examiné, le même principe sucré dont nous avons parlé a donné, au bout de plusieurs mois, simplement du glucose et non de la mannite, les cellules qui se trouvaient primitivement dans le vin ayant été éliminées par les collages et les filtrages, et l'acide sulfureux s'étant opposé au développement de nouvelles cellules.

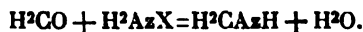
(1) *Journ. de pharm. et de chim.*, p. 405 et suiv., 15 avril 1893.

(2) Nous avons activé la fermentation en aérant le moût chaque jour.

Il y a donc lieu de penser que, après avoir réalisé une fermentation rapide et complète des moûts, on s'opposera facilement à la production de la mannite, si on désire l'éviter complètement, par des méchages énergiques.

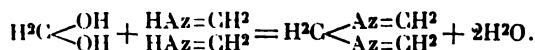
EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Recherches sur les dérivés monocarbonés (V) ; Louis HENRY (*Bull. de l'Acad. de Belgique*, 3^e série, t. 26, p. 200). — *Sur les dérivés ammoniacaux de l'aldéhyde méthylque.* — SÉRIE A. *Dérivés méthyléniques monoazotés.* Réaction générale :



— $\text{H}^2\text{C} = \text{AzCH}^3$, on introduit en refroidissant et par petites portions la méthylamine dans la quantité équimoléculaire d'aldéhyde en solution. On sépare et on dessèche par addition de KOH, qui sépare d'abord $\text{H}^2\text{C} = \text{AzCH}^3 \cdot \text{H}^2\text{O}$, puis le produit anhydre. Rendement intégral. Liquide incolore, soluble dans l'eau; densité à $18^{\circ},7 = 0,9215$; point d'ébullition 166° (pr. 758^{mm}); fusible à -17° ; se combine à H^2O , CH^3OH , AzH^3 avec échauffement; mais ces combinaisons se scindent par distillation. $\text{H}^2\text{C} = \text{AzC}^2\text{H}^5$, liquide; ébullition $207-208^{\circ}$, fusible de -45 à -50° ; densité à $18^{\circ},7 = 0,8923$. $\text{H}^2\text{C} = \text{Az} \cdot \text{CH}^3 \cdot \text{CH}^3 \cdot \text{CH}^3$, liquide; ébullition 248° (pr. 757 millim.), ne se congèle pas; densité à $18^{\circ},7 = 0,8800$.

SÉRIE B. *Dérivés méthyléniques diazotés.* — Réaction énergique de l'aldéhyde méthylque sur les amines secondaires; on opère comme précédemment; rendement intégral. $\text{H}^2\text{C} < \begin{smallmatrix} \text{Az}(\text{CH}^3)^2 \\ \text{Az}(\text{CH}^3)^2 \end{smallmatrix}$, liquide incolore très mobile, à odeur forte, soluble dans l'eau; point d'ébullition vers 85° ; densité à $18^{\circ},7 = 0,7491$. $\text{H}^2\text{C} < \begin{smallmatrix} \text{Az}(\text{C}^2\text{H}^5)^2 \\ \text{Az}(\text{C}^2\text{H}^5)^2 \end{smallmatrix}$, liquide incolore, peu odorant, peu soluble; point d'ébullition 168° . $\text{H}^2\text{C}[\text{Az}(\text{CH}^3 \cdot \text{CH}^3 \cdot \text{CH}^3)^2]^2$, point d'ébullition $225-230^{\circ}$. Avec la pipéridine, aiguilles fondant à -2° ; point d'ébullition $237-238^{\circ}$. L'action de KOH, soluble sur un mélange de AzH^3 et d'aldéhyde, donne une poudre blanche



A comparer avec les résultats de M. Trillat (*Bull. Soc. chim.*, séance du 12 juillet 1893).

M. D.

Sur l'ordre de substitution de l'hydrogène par le chlore dans l'oxyde de méthyle et le méthylal; A. DE SONAY (*Bull. de l'Acad. de Belgique*, 3^e série, t. 26, p. 629). — I. *Dérivés chlorés de* $\begin{smallmatrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{smallmatrix} > \text{O}$. — Aux données connues, l'auteur ajoute l'étude de

l'action de l'eau sur les différents produits de substitution; c'est ainsi qu'il confirme la formule admise pour l'éther bichloré $\begin{smallmatrix} \text{CH}^2\text{Cl} \\ \text{CH}^2\text{Cl} \end{smallmatrix} > \text{O}$ en mentionnant qu'on obtient de l'aldéhyde formique et non de l'acide.

L'éther tétrachloré, soumis à l'action du même réactif (toujours en vase clos), lui a donné un mélange d'acide et d'aldéhyde formiques; il conclut à un mélange de $\text{O} < \begin{smallmatrix} \text{CHCl}^2 \\ \text{CHCl}^2 \end{smallmatrix}$ et $\text{O} < \begin{smallmatrix} \text{CCl}^3 \\ \text{CH}^2\text{Cl} \end{smallmatrix}$. L'auteur mentionne encore la formation de méthylal par l'action de l'alcool méthylique ou du méthylate de sodium sur l'éther bichloré; cela n'a rien d'étonnant, vu la production facile d'aldéhyde formique.

$\text{O} < \begin{smallmatrix} \text{CH}^2\text{Cl} \\ \text{CHCl}^2 \end{smallmatrix}$ s'obtient par chloruration de l'éther bichloré. Liquide épais, incolore, fumant à l'air, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, etc. Ébullition 130-132°; densité à 10°, 1 = 1,5066.

II. *Dérivés chlorés du méthylal*. — $\text{CH}^2 < \begin{smallmatrix} \text{OCH}^2\text{Cl} \\ \text{OCH}^3 \end{smallmatrix}$ s'obtient par l'action du chlore; il se dégage CH^3Cl ; après l'action, on distille directement, et le produit bouillant vers 105° est lavé à l'eau; rendement, 60 0/0. Liquide incolore, à odeur piquante; ébullition 95°; densité à 12°, 8 = 1,3053; insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool. Par l'action de l'eau, à reflux, il donne de l'aldéhyde formique et pas d'acide; par le méthylate de sodium, il donne du méthylal.

$\text{CH}^2 < \begin{smallmatrix} \text{OCH}^2\text{Cl} \\ \text{OCH}^2\text{Cl} \end{smallmatrix}$ s'obtient par l'action du chlore sur le méthylal monochloré à chaud ou au soleil. Liquide incolore, fumant; point d'ébullition 127°; densité à 15°, 9 = 1,4803; insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool; par l'eau, il donne de l'aldéhyde formique et pas d'acide.

M. D.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU VENDREDI 13 AVRIL 1894.

Présidence de M. ENGEL, vice-président.

Est nommé membre résident :

M. DE KOWALSKI, professeur à Fribourg.

Sont proposés pour être membres résidents :

M. BUCHET, directeur de la Pharmacie centrale de France, rue de Jouy, présenté par MM. SCHEURER-KESTNER et BÉHAL ;

M. CORNETTE, pharmacien, 157, rue Nationale, présenté par MM. FRIEDEL et BÉHAL.

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. H. BARBIER, docteur ès sciences, à Fontaines-sur-Saône (Rhône), présenté par MM. Amé PICTET et Ph. A. GUYE ;

M. MOUREU, pharmacien à Biarritz, présenté par MM. FRIEDEL et BÉHAL ;

M. Abelardo POMPEU DO AMARAL, 15, boulevard du Pont-d'Arve, à Genève, présenté par M. Ph. A. GUYE et J. REVERDIN ;

M^{lle} Ida WELT, 4, rue du Mont de Sion, à Genève, présentée par MM. Ph. A. GUYE et F. REVERDIN ;

M. WEINBERG, ingénieur chimiste de la Société des Forges et Aciéries de Donetz, à Droujkowka, gouv. d'Ekaterinoslaff (Russie), présenté par MM. FRIEDEL et BÉHAL ;

M. HÉROULT, directeur technique de la Société électro-métallurgique, à la Praz, près Modane (Savoie), présenté par MM. A. et C. COMBES.

Il a été déposé par M. A. COMBES, à la date du 5 avril, un pli cacheté.

M. ENGEL rappelle la perte douloureuse qu'a faite la Société

en la personne de M. Salet : « Pendant de longues années, M. Salet a fait partie du bureau de la Société, dont il a été vice-président et, cette année même encore, il était membre de la commission des finances dont il fut plusieurs fois rapporteur. »

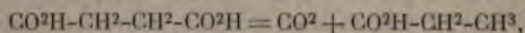
Sur la proposition de M. le Président, la Société décide qu'une lettre de condoléance sera adressée à M^{me} Salet.

M. MAUMENÉ signale, à propos du procès-verbal, une erreur commise par L. Lenoble dans sa note présentée à la Société, sur la détermination du titre saccharimétrique, en cas de suspension d'un précipité. M. Lenoble affirme qu'il n'existe « jusqu'à présent aucune méthode permettant de tenir exactement compte de l'erreur en question. » M. Maumené a depuis longtemps proposé une méthode très simple et très sûre : elle consiste à traiter 100 centimètres cubes de liquide ou jus sucré par le diédiate (acétate) basique de plomb, au volume 110, puis au volume double 220. Cette idée est venue à M. Lenoble, mais 25 ans plus tard (Voir le *Traité de M. Maumené*, I, p. 337).

M. BÉCHAMP a fait fermenter l'acide succinique et l'acide pyrotartrique, comme il l'avait fait pour l'acide citrique.

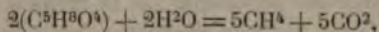
Il est admis, d'après Liebig, que l'acide succinique peut subir la fermentation butyrique avec dégagement d'acide carbonique et d'hydrogène. Or, en présence d'un excès de craie de Sens et d'une petite quantité de viande lavée, l'acide succinique ne produit qu'un dégagement d'acide carbonique sans trace de gaz inflammable et de l'acide propionique. Dans ces conditions, il a obtenu 61,5 0/0 du poids de l'acide succinique en acide propionique.

L'équation suivante du phénomène :



exige 62,6 0/0 d'acide propionique.

L'acide pyrotartrique, dans les mêmes conditions, a subi une décomposition inattendue : il s'est dédoublé selon l'équation suivante :

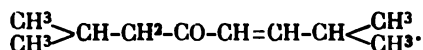


sans production d'une quantité appréciable d'acide volatil.

M. FRIEDEL a observé que les diverses apophyllites donnaient, par calcination, naissance à un gaz bleuissant le papier de tournesol rouge. Or, on trouve dans tous les livres classiques que,

dans les conditions précitées les diverses variétés d'apophyllite donnent naissance à un gaz acide. Le composé basique obtenu a été caractérisé comme du gaz ammoniac par l'analyse de son chloroplatinate. Le poids d'ammoniac atteint 0,5 0/0 dans un certain nombre d'échantillons.

M. FRIEDEL a observé que l'aldéhyde valérique, laissée pendant huit à dix jours avec une solution alcaline étendue donne naissance à un produit de condensation déjà signalé par un certain nombre de savants; c'est une acétone non saturée de formule



La constitution de cette acétone est établie par la formation d'une base pyrrazolinique obtenue en faisant réagir sur elle la phénylhydrazine.

M. RIBAN rappelle qu'autrefois il avait obtenu un produit de déshydratation de l'aldéhyde valérique en la chauffant simplement en tube scellé.

M. MAUMENÉ fait observer la facile explication de la présence de l' H^3Az dans plusieurs minéraux, notamment les oxydes de fer hydratés.

Le fer, même protoxydé, décompose l'eau pour se suroxyder et met l'hydrogène à l'état liquide (et non pas naissant gazeux) en présence de l'azote absorbé et solide; il en résulte H^3Az et surtout H^2Az (2 et 14 ou 1 et 7), etc.

Dans l'apophyllite présentée par M. Friedel on n'aperçoit pas de cause analogue.

M. GUERBET a préparé les campholates cristallisés de chaux, strontiane, baryte, magnésie, zinc, cuivre, nickel, cobalt et les éthers campholiques suivants, méthylique, qui bout à 208° ; éthylique qui bout à 320° ; isopropylique, qui bout à 228° ; isobutylique, qui bout à 250° ; amylique (E. 263-265°); phénylique, qui fond à 20° et bout à 405° .

L'action de l'aniline sur l'anhydride campholique décrit dans une précédente communication lui a fourni l'anilide campholique $\text{C}^{10}\text{H}^{17}\text{O}.\text{AzH}.\text{C}^6\text{H}^5$, que sa solution alcoolique bouillante laisse déposer sous forme de longues aiguilles incolores fondant à 91° .

L'action de la phénylhydrazine sur l'anhydride campholique a donné naissance à l'hydrazide campholique $\text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{AzO}$, qui cristallise de l'alcool bouillant en petites aiguilles incolores fondant à $17^\circ, 1$.

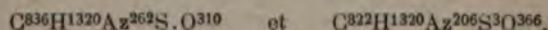
L'action du cyanure d'argent sur le chlorure de campholyle a fourni le cyanure de campholyle, corps blanc, d'odeur camphrée, cristallisant de l'éther en grosses tables rectangulaires qui fondent à 83°. Il bout sans décomposition à 227°.

L'action du sodium sur le chlorure de campholyle a donné naissance au dicampholyle $(C^{10}H^{17}O)^2$ qui se dépose de sa solution en gros cristaux jaune citrin fondant à 90°, bouillant à 330-335° avec décomposition partielle. L'amalgame de sodium en présence de l'eau

le transforme en un alcool monoatomique de formule $\begin{matrix} C^{10}H^{17}O \\ C^{10}H^{19}O \end{matrix}$ qui cristallise dans l'alcool en petites lames prismatiques incolores fondant à 50°. Cet alcool oxydé par l'acide chromique en solution acétique redonne le dicampholyle.

L'anhydride acétique le transforme en éther acétique correspondant $C^{22}H^{38}O^3$ qui, cristallisé dans l'alcool se présente en petites aiguilles incolores fondant à 54°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther et redonnant par saponification l'alcool correspondant.

M. C. CHABRIÉ a entrepris des recherches sur les transformations chimiques de la substance fondamentale du cartilage pendant l'ossification normale. Il montre que les formules de la gélatine et de la chondrine sont



Pour étudier quelles sont les réactions chimiques qui accompagnent la transformation de la chondrine en gélatine, il fait la différence entre ces deux formules, différence qu'il transforme en termes représentant des opérations chimiques simples. C'est cette différence qu'il appelle *expression de transformation*. Il l'écrit ainsi :

$$\begin{aligned} \Delta &= \text{gélatine-chondrine} = + C^{14} + Az^{56} - S^2 - O^{56} \\ &= C^{14} + (AzH^2-OH)^{34} + (AzH^2-SO^3H)^2 + H^{56} + O^4. \end{aligned}$$

Il montre que si l'on admet que la gélatine dérive du chondromucoïde de Mörner, la forme de l'expression reste la même, et que si l'on suppose qu'elle provient de la mucine, il n'y a que le troisième terme qui change. Dans ce dernier cas, on a, en effet :

$$\begin{aligned} \Delta' &= C^{836}H^{1320}Az^{262}SO^{310} - C^{814}H^{1362}Az^{121}O^{397} = + C^{22} - H^{42} + Az^{141} + S - O^{87} \\ &= C^{22} + (AzH^2-OH)^{141} + SO^2OH - H^{184} + O^{51}. \end{aligned}$$

Pour que cette expression ne soit pas incompatible avec Δ , il

faudrait donc admettre, dans le cartilage, la présence d'un composé sulfoné n'existant pas dans la mucine, mais dans la chondrine; or, on sait que Bôdeker a extrait des cartilages un pareil composé, c'est l'acide chondroïtique.

M. Chabrié montre l'intérêt de la considération de l'expression de transformation pour étudier deux substances qui se substituent l'une à l'autre dans l'évolution normale ou pathologique des tissus.

Par ses expériences, il montre que la chondrine n'est pas transformée en gélatine par PbO_2 , comme l'a dit Brame, mais qu'il faut encore lui donner de l'azote par l'action de l'ammoniaque; puis que la chondrine s'enrichit en azote par substitution de AzH^3 à OH , lorsqu'on fait agir sur elle le carbamate d'ammoniaque, en tube scellé, en présence de la soude, et que cela n'a pas lieu en présence d'acide lactique; enfin, que l'ammoniaque pure ne se fixe pas sur la chondrine par ébullition, ce qui arriverait si la chondrine jouait le rôle d'un acide.

L'auteur a, de plus, donné en boisson à de jeunes chiens une solution de chlorhydrate d'ammoniaque additionnée d'un peu de bicarbonate de soude, et a vérifié par des expériences, où les causes d'erreur paraissent bien éliminées, que cette ingestion provoquait chez eux un développement rapide des os longs. Il conclut donc que la considération de Δ l'a bien renseigné sur la nature des réactions de transformation de la substance fondamentale du cartilage.

M. FREUNDLER a appliqué les lois du produit d'asymétrie à quelques éthers tétrasubstitués dans lesquels les radicaux acides appartiennent à la série aromatique: benzoyle, phénylacétyle, etc. Les seules anomalies qu'il a notées sont dues aux diphénylacétyltartrates, qui sont dextrogyres, tandis que leurs isomères di-p.-toluyl- sont fortement lévogyres. Cette anomalie serait due, d'après M. Guye, à une différence dans la position des centres de gravité des chaînes acides, par rapport aux plans primitifs de symétrie.

Les dissolvants agissent sur ces éthers sensiblement de la même façon que sur les éthers tartriques à radicaux gras. Les anomalies présentées par le chiffre de $(\alpha)_D$ sont toujours en relation avec des anomalies cryoscopiques.

M. TANRET formule une réclamation à propos d'un mémoire de MM. Ciamician et Silber. Ces savants ont donné un nouveau nom à l'un des alcaloïdes de la racine de grenadier, la pseudopelletiérine, qui a été découvert par M. Tanret.

MM. BÉHAL et CHOAY ont préparé synthétiquement tous les phénols monatomiques jusqu'au terme en C⁸ par la diazotation des amines. Ils en ont préparé les benzoates qu'ils présentent à la Société.

La Société a reçu les livres et les notes suivants :

Recherches sur les blés, les farines et le pain, par A. Balland ;

Le Bulletin de l'Association belge des chimistes ;

Une note de M. E. de Koninck, sur la recherche de l'ammoniaque par le réactif de Nessler ;

Une note de M. Reyehler, sur l'essence d'ylang-ylang ;

Une note de M. Lépierre, sur le vanadium.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N^o 76. — Réclamation au sujet de la pseudo-pelletiérine ; par M. C. TANRET.

Il est généralement admis qu'il appartient à un auteur de dénommer le corps défini qu'il a découvert, et si le nom du nouveau corps a été choisi tel qu'il en indique nettement l'espèce chimique, tel aussi qu'il ne permette aucune confusion avec les autres corps connus, ce nom doit être admis sans conteste.

C'est en vertu de ce droit de priorité que je proteste d'une manière formelle contre le remplacement du nom de *pseudo-pelletiérine* par celui de *granatonine* que MM. G. Ciamician et P. Silber donnent à la base C¹⁸H¹⁵AzO², un des quatre alcaloïdes de l'écorce de grenadier (*punica granatum*) que j'ai isolés et décrits en 1878 et 1879.

Le nom de pseudo-pelletiérine répond bien par sa terminaison à celui d'une base végétale et n'est partagé par aucun autre corps ; il n'y a donc aucune raison valable de le changer.

A ceux qui pourraient m'objecter que ce nom ne rappelle en rien l'origine de l'alcaloïde, je répondrai que les dérivés en *ine* les plus simples de *punica granatum* n'étaient plus disponibles en 1879. Les noms de *granatine* et de *punicine*, en effet, avaient été attribués (inconsidérément, il est vrai), le premier à une matière sucrée qui n'est autre que la mannite, et l'autre à une résine complexe, toutes

deux retirées du grenadier. Alors, avec l'assentiment de M. Berthelot, j'ai fait ce que font les minéralogistes qui dédient leurs espèces nouvelles aux savants célèbres, et c'est ainsi que les noms de mes quatre alcaloïdes rappellent la mémoire de l'illustre auteur de la quinine.

En faisant subir à la pseudo-pelletiérine une série d'hydrogénations et de désoxydations, MM. Ciamician et Silber ont obtenu d'autres bases. Celles-ci, ils peuvent les dénommer comme bon leur semble : c'est leur droit. Mais vouloir changer le nom de la pseudo-pelletiérine sous prétexte de la rattacher à des bases qui en sont issues, n'est-ce pas le renversement des règles reçues ? Et en quoi la nomenclature nouvelle qu'ils se plaisent à invoquer autorise-t-elle davantage les terminaisons en oline, anine, énine qu'ils donnent à leurs bases ?

Cette prétention de MM. Ciamician et Silber de substituer un nom nouveau à celui de pseudo-pelletiérine, déjà vieux de quinze ans, est donc inadmissible. Voilà pourquoi je ne veux pas la laisser passer sans protester.

**N° 77. — Sur le poids atomique du thallium ;
par M. Charles LEPIERRE.**

Comme rapporteur du comité des poids atomiques de la Société chimique américaine (1), M. F.-W. Clarke analyse mon travail sur le poids atomique du thallium, publié il y a un an (2). Je me permettrai de faire à ce sujet quelques observations :

1° Se basant sur une faute d'impression du *Bulletin*, M. Clarke, calculant la moyenne que j'obtiens pour le poids atomique, trouve 203,57 au lieu de 203,62 que j'indique ; mon manuscrit portait 203,60 pour la XI^e expérience, ainsi du reste que les *Comptes rendus de l'Académie des sciences* (3). On a imprimé 203,00, et ce lapsus m'a échappé.

Je maintiens donc la valeur 203,62.

2° L'auteur américain pense que j'ignorais absolument les travaux de mes prédécesseurs, entre autres ceux de Crookes. Cela paraîtra peu probable, car voilà quatre années que j'étudie ce métal peu étudié, comme l'on sait, et j'ai déjà publié dans ce recueil quelques résultats nouveaux (en collaboration avec M. La-

(1) *The Journal of the American Chemical Society*, t. 16, n° 3, March 1894.

(2) *Bull. Soc. chim.*

(3) *Comptes rendus*, 13 mars 1893.

chaud), entre autres la préparation de l'oxyde thallique cristallisé et pur ; si je ne suis pas rentré dans des détails bibliographiques complets au sujet du poids atomique du métal, c'est que je suppose ou qu'ils sont connus, ou faciles à connaître. Il est d'ailleurs inutile de surcharger la bibliographie.

L'origine de ma nouvelle détermination tient à ce que la question était ouverte et loin d'être résolue ; en effet, Lamy avait obtenu pour le poids atomique 204,0 et 204,3 ; Crookes, par des méthodes peu concordantes, 203 ; plus tard, il trouva 204,8 ; Werther donne 204,4 et 203,5 ; enfin Hebbberling a trouvé 204,13 et 203,65. Tous ces chiffres sont des moyennes (1). Meyer et Seubert dans leur revue critique des poids atomiques adoptent 203,7, mais, comme je l'ai dit, sans preuves expérimentales.

C'est alors que, me basant sur nos expériences précédentes et après une purification rigoureuse dont j'ai ébauché les grandes lignes, en me servant d'une part des procédés de M. Baubigny, de l'autre des composés nouveaux que nous avons obtenus, j'ai fait quatre séries d'expériences différentes et je crois que ma moyenne est assez rapprochée de la vérité, étant donné les difficultés de ces manipulations.

Quant à ce qui est de l'oubli que j'aurais fait en n'indiquant pas que mes pesées étaient réduites au vide, que les poids étaient étalonnés, etc., c'est du pur enfantillage et je n'insisterai pas.

Le désaccord entre M. Clarke et moi tient seulement à ceci : avoir été trop concis ; j'ai cru devoir l'être quand il s'agit d'opérations et de calculs familiers à tout chimiste.

Du reste, jusqu'à quel point doit-on soutenir l'immutabilité des poids atomiques et discuter sur des décimales quand on pense aux curieux résultats obtenus par mon très cher et illustre maître, M. Schützenberger, pour le nickel et le cobalt, où entre des températures relativement semblables, il obtient une unité de différence pour les poids atomiques, 58,7 et 59,8 (2) ?

**N° 78. — Sur un cas singulier de précipitation métallique ;
par M. J.-B. SENDERENS.**

Lorsqu'on introduit, à la température ordinaire, un barreau de plomb bien poli, dans une solution neutre d'azotate de plomb qui remplit un flacon bouché l'émeri, ou un petit matras fermé à la

(1) Voir *Encyclopédie chimique (Thallium)*, par M. Paul Sabatier.

(2) *Comptes rendus*, 1892, 1^{er} semestre, p. 1149.

lampo, on voit au bout d'un certain temps la surface brillante du métal se ternir en se couvrant d'une légère couche noirâtre. Quelques heures après, sur cette couche apparaissent un très grand nombre de points à reflet métallique. Ces derniers augmentent lentement de volume en sorte que trois ou quatre jours après son introduction dans la liqueur, le barreau de plomb est recouvert de lames cristallines ayant toute l'apparence d'un métal. J'ai employé des solutions renfermant depuis 400 grammes jusqu'à 10 grammes d'azotate de plomb par litre, sans remarquer une différence notable dans le nombre ou la grandeur de ces cristaux. A la dose de 5 grammes de sel par litre, au lieu de lamelles métalliques, j'ai observé des cristaux jaunes d'azotite de plomb.

J'ai laissé croître durant un mois ces lamelles métalliques au sein de la liqueur; elles ont atteint un diamètre qui variait de 1 à 4 millimètres. En les soumettant à l'analyse, il m'a été facile de constater qu'elles étaient constituées par du plomb pur. Elles sont très altérables à l'air dans lequel elles s'oxydent rapidement au sortir de la liqueur en donnant de l'hydrate plombique blanc, ce qui rendra leur étude cristallographique particulièrement difficile.

Il résulte de ces expériences, qu'à la température ordinaire, le plomb précipite le plomb dans les solutions neutres de son nitrate, absolument comme le ferait une lame de zinc ou de fer.

On peut dès lors se demander si cette précipitation ne serait pas due à la présence de ces derniers métaux, et bien que j'eusse employé du plomb qui m'avait été livré comme chimiquement pur, j'ai voulu, pour lever tous les doutes, préparer moi-même ce métal. J'ai donc réduit par le charbon de sucre, dans un creuset de porcelaine, de la litharge provenant de la calcination du nitrate de plomb pur.

Les résultats obtenus avec le plomb ainsi préparé ont été les mêmes. Les nouveaux barreaux plongés dans les solutions de nitrate, se sont recouverts comme les premiers, de lamelles cristallines de plomb.

Il est du reste une expérience fort simple qui dans cette précipitation des lamelles plombiques semble exclure toute action électrolytique provoquée par la présence de métaux étrangers dans les barreaux de plomb.

Si l'on introduit quelques-uns de ces barreaux dans des solutions d'acétate de plomb, non seulement on n'observe pas le moindre dépôt de lamelles métalliques, mais de plus, on peut constater que la surface des barreaux se maintient pendant des mois aussi brillante qu'au début. Or, il semble que si l'apparition des lamelles

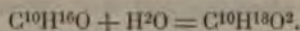
était due à l'intervention de métaux étrangers, on devrait les retrouver avec l'acétate de plomb aussi bien qu'avec le nitrate.

La précipitation du plomb par le plomb dans les solutions neutres et froides de son nitrate me paraît donc hors de doute. C'est là un fait très singulier et qui se distingue trop de l'action de l'étain ou du cadmium sur les solutions acides de leurs chlorures, telle qu'elle a été décrite par MM. Ditte et Metzner (1), pour que la même explication puisse lui convenir. J'avoue que pour le moment le sens du phénomène m'échappe, et je n'ai point d'interprétation satisfaisante à proposer.

En même temps que les lamelles de plomb se déposent sur le barreau, la liqueur prend insensiblement une teinte jaune qui va en s'accroissant à mesure que le volume des lamelles augmente. Cette coloration jaune est due à la réduction de l'azotate neutre de plomb, par le barreau de plomb, d'où résultent un azotite de plomb qui reste dans la liqueur et un sel basique blanc qui recouvre le barreau aux interstices laissés libres par les parcelles métalliques déposées. Ces lamelles conservent leur éclat métallique et leur aspect cristallin pendant près d'un mois, après quoi elles se transforment également en sel basique. La formation de ce dernier sel est d'autant plus rapide que la solution primitive de l'azotate neutre était plus concentrée. Il se présente sous la forme de magnifiques houppes blanches et soyeuses qui adhèrent au barreau de plomb et dont les aiguilles ont une longueur de 1 à 2 centimètres. Je n'ai pas encore déterminé d'une façon exacte la nature de ce sel basique, qui sera l'objet d'une prochaine communication.

**N° 79. — Préparation de l'acide campholique;
par M. GUERBET.**

L'acide campholique a été préparé pour la première fois par Delalande [*Ann. Chim. Phys.* (3) t. 4, p. 120] en faisant passer des vapeurs de camphre sur de la chaux potassée chauffée à 300 ou 400°. Il résulte ainsi de la fixation d'une molécule d'eau sur le camphre :



Delalande insiste sur les difficultés de cette préparation et n'obtient que quelques grammes d'acide. Aussi, les savants qui l'étudient dans la suite cherchent-ils des procédés plus pratiques et successivement M. Malin (*Ann. Chem.*, t. 145, p. 201), M. Kachler

(1) *Comptes rendus*, t. 117, p. 691.

(*Ann. Chem.*, t. 162, p. 267), M. de Montgolfier [*Ann. Chim. Phys.* (5) t. 14, p. 101] indiquent des méthodes qui le donnent encore avec de faibles rendements et avec difficulté. Enfin M. Errera (*Gazz. chim.*, mars 1892) publie une modification du procédé de M. de Montgolfier qui donne cet acide avec un rendement de 20 0/0 du camphre traité. Avant la publication de ce procédé, j'étais arrivé au procédé qui va suivre et qui me donne un rendement de 20 à 25 0/0. Depuis, j'ai essayé le procédé de M. Errera et j'ai pu constater qu'on obtient à grand peine le rendement indiqué et qu'il faut distiller une énorme quantité d'eau si l'on veut purifier par distillation à la vapeur l'acide campholique brut ainsi que l'indique ce savant.

Voici le procédé auquel je me suis arrêté :

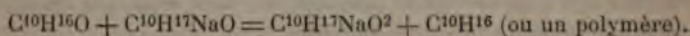
On met dans un ballon 500 grammes de camphre, 40 grammes de sodium, 500 centimètres cubes de xylène du commerce. Le ballon est mis en communication avec un réfrigérant à reflux. On chauffe à feu nu et on arrête le feu dès que la réaction commence. Elle se fait alors d'elle-même et s'emballe presque toujours. Aussi, est-il nécessaire d'adapter à l'extrémité supérieure du réfrigérant un tube qui amènera dans un flacon le liquide projeté. Il est plus avantageux d'employer ce dispositif que d'ajouter le sodium en plusieurs fois par petits fragments qui entraînent avec eux un peu d'air, ce qui abaisse le rendement. Quand la réaction s'est calmée, on chauffe jusqu'à dissolution complète du sodium, puis on renverse le réfrigérant et on distille dans le vide en chauffant peu à peu au bain d'huile jusqu'à 200°. Le ballon est ensuite abandonné au refroidissement après avoir été bouché. On le brise alors et on verse son contenu dans un autoclave ou dans des tubes qu'on scellera à la lampe. On peut remplir ces tubes en les bourrant jusqu'à l'orifice et en opérant le plus rapidement possible pour empêcher l'oxydation au contact de l'air. Chaque tube peut ainsi contenir 50 à 60 grammes de matière. On les chauffe alors à 280-290° au bain d'huile pendant vingt-quatre heures. La matière visqueuse qu'ils renferment alors est jetée dans l'eau chaude où elle se désagrège et on obtient une solution brune surnagée d'un liquide noirâtre qu'on sépare par décantation.

La solution aqueuse est alors additionnée d'acide chlorhydrique jusqu'à ce qu'il se dégage de l'acide carbonique. A ce moment, la solution est à peine alcaline à la phthaléine du phénol. Il s'en sépare une matière visqueuse brun jaune qui surnage et qu'on enlève. Le liquide inférieur est alors un peu trouble mais peu coloré. On le soumet à un courant d'acide carbonique qui précipite d'abord un

peu de matière visqueuse, puis de l'acide campholique de plus en plus pur. Cette précipitation s'effectue bien plus rapidement si on refroidit avec de la glace.

La matière visqueuse est dissoute dans la soude et la solution obtenue est traitée de même successivement par l'acide chlorhydrique, puis par l'acide carbonique. On obtient ainsi une nouvelle quantité d'acide campholique. Celui-ci est presque blanc, cristallin et deux cristallisations dans l'alcool à 80° le donnent pur.

M. de Montgolfier attribue la formation de l'acide campholique à la réaction du camphre sur le bornéol sodé



Ce savant signale en effet, avec l'acide campholique, la formation d'un corps bouillant au-dessus de 250° qui présente l'odeur des carbures colophéniques. J'ai cherché à isoler ce corps sans y parvenir.

Action de l'acide iodhydrique sur l'acide campholique. — Formation de dérivés hydrogénés du pseudocumène et du mésitylène.

Pensant que la réduction de l'acide campholique par l'acide iodhydrique pourrait me donner d'utiles indications sur sa constitution, j'ai chauffé pendant dix heures, en tube scellé, 120 grammes d'acide campholique avec 240 centimètres cubes d'acide iodhydrique, de densité égale à 2. A l'ouverture du tube, il y a une forte pression, due surtout à de l'oxyde de carbone, brûlant avec une flamme bleue et donnant de l'acide carbonique, et absorbable par le chlorure cuivreux ammoniacal. On constate aussi la présence d'une petite quantité d'acide carbonique blanchissant l'eau de chaux.

Après avoir réuni le contenu des tubes, on décante la couche supérieure et on l'agite avec une dissolution de potasse en excès qui le décolore; on la lave à l'eau et on la dessèche sur du chlorure de calcium. Le liquide incolore ainsi obtenu pèse 100 grammes. On le soumet à la distillation au tube Le Bel-Henninger à 5 boules. Il commence à bouillir à 134° et passe presque sans résidu jusqu'à 160°, la plus grande partie entre 138 et 142°. Toutes les portions recueillies sont colorées par de l'iode; aussi les autres distillations fractionnées sont-elles faites en présence de sodium. A partir de la quatrième rectification, on n'observe plus de variations sensibles dans les poids des diverses portions recueillies dans deux distillations successives et on recueille : 8 grammes de 130-134°;

24 grammes de 134-138°; 22 grammes de 138-142°; 18 grammes de 142-146°; 12 grammes de 146-150°; 12 grammes au-dessus de 150°.

Comme cette dernière rectification ne donnait plus de séparation sensible, j'essayai l'action de l'acide sulfurique fumant sur les diverses fractions et j'observai que les fractions qui bouillaient le plus haut étaient absorbées en plus grande quantité que celles bouillant plus bas; c'est ainsi que la portion 146-150° fut presque totalement absorbée par l'acide sulfurique fumant, tandis que les fractions 130-134° et 134-138° ne furent pas diminuées d'une manière sensible.

Chacune des fractions fut alors agitée avec deux fois son volume d'acide sulfurique fumant, pendant six heures. Au bout de ce temps, l'absorption a paru prendre fin. La solution sulfurique fut mise de côté, pour être étudiée ultérieurement et le carbure sur-nageant fut soumis à une nouvelle série de rectifications. On obtint à la troisième : 5 grammes de 128-130°; 3 grammes de 130-132°; 9 grammes de 132-134°; 9 grammes de 134-136°; 11 grammes de 136-138°; 8 grammes de 138-140°; 4 grammes de 140-142°; 7 grammes au-dessus de 142°.

Les portions 134-136° et 136-138° donnèrent, à l'analyse, les chiffres suivants :

| | 134-136°. | |
|------------------------|----------------------|----------------------|
| | L. | II. |
| Matière | 0,2707 ^{gr} | 0,2722 ^{gr} |
| H ² O | 0,3537 | 0,3475 |
| CO ² | 0,8407 | 0,8585 |

ou en centièmes :

| | | |
|--------|-------|-------|
| C..... | 85.50 | 86.00 |
| H..... | 14.52 | 14.01 |

| | 136-138°. | |
|------------------------|----------------------|----------------------|
| | I. | II. |
| Matière | 0,2397 ^{gr} | 0,2435 ^{gr} |
| H ² O | 0,3152 | 0,3092 |
| CO ² | 0,7707 | 0,7712 |

ou en centièmes :

| | | |
|--------|-------|-------|
| C..... | 86.54 | 86.38 |
| H..... | 14.61 | 14.11 |

Les chiffres calculés pour les formules C^8H^{16} , C^9H^{18} , $C^{10}H^{20}$ sont :

| | |
|--------|-------|
| C..... | 85.71 |
| H..... | 14.29 |

La fraction 134-138° répondait donc à l'une de ces formules. Il fallait choisir entre les trois. Et d'abord, il était probable que la dernière ne pouvait s'appliquer à cause du départ d'oxyde de carbone dans l'action de l'acide iodhydrique sur l'acide campholique. La densité de vapeur prise par la méthode de V. Meyer dans la vapeur d'aniline a donné :

| | Trouvé. | Calculé pour | | |
|--------------|---------|---------------|---------------|------------------|
| | | C^8H^{16} . | C^9H^{18} . | $C^{10}H^{20}$. |
| Densité..... | 4.37 | 3.85 | 4.36 | 4.85 |

On voit que la densité de vapeur trouvée s'accorde avec la formule C^9H^{18} . Afin d'avoir une autre preuve de l'exactitude de cette hypothèse, j'ai préparé un dérivé monochloré du carbure bouillant à 134-138°.

J'ai fait arriver bulle à bulle du chlore sec dans 23 grammes du carbure 134-138°, additionné d'une trace d'iode et exposé au soleil. L'attaque se fait immédiatement, avec formation d'acide chlorhydrique et dégagement de chaleur. Pour modérer la réaction, le flacon est alors plongé dans l'eau glacée. Quand son poids a été augmenté d'une quantité équivalente à la fixation d'un atome de chlore, j'ai mis fin à l'expérience. Le carbure a été alors agité avec une solution faible de soude caustique, lavé et séché sur le chlorure de calcium. On le soumit ensuite à la distillation fractionnée. A la première distillation, il passa entre 155 et 235°, les trois cinquièmes entre 175-215° et il resta un résidu noir épais. La sixième rectification fournit : 0^{gr},80 de 186-189°; 2^{gr},30 de 189-192°; 0^{gr},80 de 192-195°.

La portion 189-192° analysée a donné les résultats suivants :

Combustion.

| | |
|-----------------------|----------------------|
| Matière..... | 0,2385 ^{gr} |
| CO ² | 0,5860 |
| H ² O..... | 0,2560 |

Dosage du chlore.

| | |
|--------------|----------------------|
| Matière..... | 0,4155 ^{gr} |
| AgCl..... | 0,3620 |

ou en centièmes :

| | Trouvé. | Calculé
pour $C^9H^{17}Cl$. |
|----------|---------|---------------------------------|
| C | 67.00 | 67.29 |
| H | 10.73 | 10.59 |
| Cl | 21.55 | 22.12 |

Cette analyse montre que le dérivé chloré a bien pour formule $C^9H^{17}Cl$ et, par là même, que le carbure dont il dérive est bien le carbure C^9H^{18} .

La suite montrera qu'il est identique à l'hexahydromésitylène que M. Baeyer a préparé en chauffant le mésitylène avec l'iodure de phosphonium à 280° (*Liebig's Annalen*, t. 155, p. 273).

Ce carbure est incolore, son odeur est analogue à celle du pétrole, sa densité à 4° est de 0,7867.

A froid, le brome est sans action sur lui ; à chaud, il s'y combine avec dégagement d'acide bromhydrique.

L'acide sulfurique fumant ne l'attaque qu'à chaud et très lentement, avec dégagement d'acide sulfureux.

L'acide azotique ordinaire, étendu de deux volumes d'eau, ne l'attaque pas à l'ébullition. En tube scellé à 125° , l'oxydation se fait lentement ; il en est de même lorsqu'on chauffe le carbure à l'ébullition avec l'acide nitrique ordinaire. Aucun de ces essais ne m'a permis de retirer un corps défini du produit très acide, épais, jaune, que fournissent ces oxydations. Ce produit se forme d'ailleurs en très petite quantité, la plus grande partie du carbure étant totalement brûlée.

Le bichromate de potasse en solution sulfurique n'attaque pas le carbure à froid. A chaud, celui-ci est totalement brûlé.

L'acide nitrique fumant n'attaque pas le carbure à froid, mais vers $50-60^\circ$; l'attaque a lieu lentement, avec formation d'une très petite quantité d'un corps cristallisé que fournit en plus grande abondance un mélange d'acides sulfurique et nitrique fumants.

J'ai donc chauffé, à $50-60^\circ$, 10 grammes de carbure C^9H^{18} , avec 120 centimètres cubes d'acide sulfurique et 60 centimètres cubes d'acide nitrique fumant. Après trois jours de chauffe, on voit quelques petits cristaux nager entre le carbure et l'acide. On continue à chauffer jusqu'à disparition à peu près complète du carbure, ce qui demande six fois vingt-quatre heures. On recueille sur du coton de verre, au moyen de la trompe, les petits cristaux formés, on les lave avec une solution de soude, puis à l'eau, et on les fait cristalliser à plusieurs reprises dans l'alcool absolu bouillant. Ils cristallisent en fines aiguilles, presque insolubles à froid, peu

solubles à chaud dans l'alcool, assez solubles dans le benzène et l'éther de pétrole. Ils fondent à 230-232°.

L'analyse a donné les résultats suivants :

Combustion.

| | |
|------------------------|--------|
| Matière | gr |
| CO ₂ | 0,2810 |
| H ₂ O | 0,5370 |
| | 0,1105 |

Dosage de l'azote.

| | |
|--|---------|
| Matière | 0gr,258 |
| Volume d'azote recueilli | 45cc,3 |
| Hauteur barométrique corrigée | 760mm |
| Température à laquelle la lecture a été faite .. | 20° |

ou en centièmes :

| | Trouvé. | Calculé
pour C ⁹ H ¹⁸ (AzO ²) ² . |
|----------|---------|---|
| C. | 52.12 | 52.17 |
| H. | 4.38 | 4.34 |
| Az. | 20.12 | 20.29 |

Ce dérivé nitré a donc la composition du trinitromésitylène dont il possède aussi le point de fusion.

Il est ainsi démontré que le carbure C⁹H¹⁸ est bien l'hexahydromésitylène.

La portion 138-142° qui passait à la distillation après cet hydrocarbure, a été chauffée de même avec le mélange d'acides sulfurique fumant et nitrique fumant. On obtient encore une matière cristalline qui, après lavage et cristallisation dans l'alcool, fournit de fines aiguilles fondant à 220°. Par cristallisation fractionnée dans l'alcool bouillant, on a pu séparer une petite quantité de cristaux fondant à 230°, comme le trinitromésitylène. Les parties les plus solubles dans l'alcool ont été fractionnées de nouveau et on a pu séparer quelques petits cristaux insolubles dans les alcalis, renfermant de l'azote et fondant entre 186 et 190°. La faible quantité de matière obtenue n'a pas permis de pousser plus loin les fractionnements. Il est probable que ces cristaux fondant à 186-190° sont en grande partie formés de trinitropseudocumène qui fond à 185°. Il semble donc que cette portion 138-142° renferme de l'hexahydropsudocumène en même temps que l'hexahydromésitylène. Cette hypothèse est appuyée par le fait que nous allons trouver de l'acide pseudocumènesulfonique dans l'acide sulfurique qui a servi à purifier notre carbure C⁹H¹⁸.

Examen de la solution sulfurique. — L'acide sulfurique provenant du traitement du carbure brut résultant de l'action de l'acide iodhydrique sur l'acide campholique, est fortement coloré en noir. On l'étend de beaucoup d'eau et on filtre. La solution est verte. On la neutralise à chaud par le carbonate de baryum et on filtre de nouveau. La solution neutre est jaune rougeâtre. Elle est évaporée aux trois quarts, puis additionnée d'un peu plus d'acide sulfurique qu'il n'est nécessaire pour précipiter toute la baryte et on filtre. On évapore ensuite à la température ordinaire dans le vide sec.

Il se forme des cristaux volumineux et colorés assez fortement en jaune noirâtre. On les essore et on les fait cristalliser de nouveau dans l'eau¹, additionnée d'un dixième d'acide sulfurique. Il se forme alors, soit par refroidissement de la solution chaude, soit par évaporation dans le vide sec, de volumineux cristaux cubiques qui, après essorage, sont très peu colorés, et qu'une nouvelle cristallisation dans l'eau fournit tout à fait incolores. Ils fondent alors à 111-112°. Ils sont très solubles dans l'eau, beaucoup moins solubles dans l'eau additionnée d'acide sulfurique. Leur solution aqueuse précipite par l'eau bromée. Ce sont les caractères de l'acide pseudocumènesulfonique à la composition duquel ils répondent :

Combustion.

| | I. | II. |
|------------------------|--------|--------|
| Matière | 0,3180 | 0,3065 |
| CO ₂ | 0,5285 | 0,5135 |
| H ₂ O | 0,1960 | 0,1875 |

Dosage du soufre.

| | |
|-------------------------|--------|
| Matière | 0,9050 |
| Sulfate de baryte | 0,6095 |

ou en centièmes :

| | Trouvé | | Calculé pour
C ¹⁰ H ¹⁰ SO ² + 2H ² O. |
|---------|--------|-------|--|
| | I. | II. | |
| C. | 45.32 | 45.70 | 45.76 |
| H. | 6.85 | 6.70 | 6.78 |
| S. | 13.10 | " | 13.56 |

L'action de l'acide iodhydrique sur l'acide campholique donne donc naissance au pseudocumène qui est, en effet, absorbable par l'acide sulfurique fumant, avec formation d'acide pseudocumène sulfonique et aussi, sans doute, à ses hydrures.

Elle donne aussi naissance à l'hexahydromésitylène, que j'ai pu isoler comme il est dit plus haut.

N° 80. — Dosage de l'azote nitrique dans les eaux, à l'état de bioxyde d'azote; par M. A. BARILLÉ.

L'un des derniers bulletins de la Société chimique contient une note de M. Émile Henry sur le dosage de l'azote nitrique à l'aide du nitromètre, reproduite dans le *Journal de pharmacie et de chimie* du 1^{er} mars 1894.

Cette note indique que depuis quelques années, on a substitué l'emploi du nitromètre aux procédés de dosage des acides nitreux ou nitrique, par les procédés Schloesing ou par peroxydation et titration d'un sel de fer au minimum.

Il nous paraît opportun de rappeler, à titre de priorité, que dans un travail publié en 1882 dans le *Recueil des mémoires de médecine et de pharmacie militaires* (3^e série, t. 38, Paris) et intitulé : « Étude sur les eaux potables des garnisons de Rennes, Saint-Brieuc, Dinan et Domfront », nous avons indiqué précisément, dans le paragraphe consacré à l'exposé de la marche suivie dans nos analyses, un procédé pour doser dans les eaux l'azote nitrique, sous la forme de bioxyde d'azote, à l'aide d'un appareil qui n'est en somme que le nitromètre que vient de perfectionner M. Émile Henry.

Le procédé opératoire que nous avons proposé et qui nous a donné une exactitude très satisfaisante dans les analyses d'eaux faites à Rennes, du 17 janvier 1878 au 18 juin 1880, est ainsi décrit dans le *Recueil des mémoires de médecine et de pharmacie militaires* de 1882 :

« L'azote nitrique est l'élément le plus important à constater dans les eaux de nos régions. Sa présence donne des indications sur la nature des produits que l'eau soumise à l'analyse a pu contenir à une époque antérieure. Il a été dosé simultanément par deux méthodes différentes qui ont fourni des résultats identiques.

« 1° On a évaporé deux litres d'eau dans une cornue, jusqu'à réduction à un volume de 60 centimètres cubes et l'on a dosé l'azote nitrique contenu dans ce résidu au moyen du protochlorure de fer. On a calculé à l'aide d'une solution titrée de caméléon, la quantité de fer peroxydé par les nitrates.

« 2° L'azote nitrique a été dosé à l'état de bioxyde d'azote.

« A cet effet, on évapore, sous un faible volume, un litre d'eau ou moins, dont le chlore a été précipité à l'état de chlorure d'argent au moyen d'une quantité équivalente de sulfate d'argent. La liqueur filtrée est traitée par de l'acide sulfurique pur dans une éprouvette pleine de mercure. Le volume de bioxyde d'azote

dégagé fait connaître le poids d'azote nitrique contenu dans l'eau.

« Pour effectuer ce dosage, nous proposons le mode opératoire suivant qui nous a fourni des résultats exacts. Notre éprouvette à gaz se compose d'un tube en verre épais, parfaitement cylindrique, de 46 millimètres de diamètre, partagé en deux portions inégales, A et B, par un robinet en verre. Le réservoir supérieur A de ce tube ouvert est gradué au-dessus du robinet par demi-centimètres cubes et peut contenir 5 centimètres cubes. La partie inférieure B, de 60 centimètres cubes environ de capacité, est divisée par cinquièmes de centimètre cube jusqu'à 50 centimètres cubes.

Le robinet étant fermé, on dispose l'appareil sur la cuve à mercure. Après avoir rempli de mercure le tube B, on verse en A les quelques centimètres cubes de liquide qui représentent le volume d'eau où l'on veut doser l'acide nitrique et que l'on fait passer en B en ouvrant le robinet, en ayant soin de le fermer au moment précis du passage de la dernière goutte de liquide. Pour effectuer la réaction et le lavage du réservoir A, on verse en A un égal volume d'acide sulfurique pur et concentré que l'on fait passer en B. On agite l'appareil de temps en temps pour faciliter la réaction chimique qui s'accomplit en 24 heures. Lorsque le niveau du gaz ne varie plus, on le mesure et on le ramène par le calcul aux conditions normales de pression, de température et d'hygrométrie. Pour s'assurer que tout le gaz qui s'est dégagé dans l'appareil est bien du bioxyde d'azote, sans mélange d'air, il faut avoir soin, comme contrôle, de voir s'il est entièrement absorbable par le sulfate ferreux.

« Théoriquement, 10 centigrammes de nitrate de potasse doivent fournir par ce procédé d'analyse, 22^{cc},09 de bioxyde d'azote. Nous avons constaté que dans la pratique expérimentale, le nitrate de potassium purifié par cristallisations successives et desséché ne donnait pour 10 centigrammes que 21^{cc},43 de bioxyde d'azote. La perte serait donc de 0^{cc},69. Mais si dans les corrections on ne tient pas compte de la tension de la vapeur d'eau, on obtient précisément, comme résultat, le volume théorique ci-dessus, 22^{cc},1 de bioxyde d'azote. Le liquide contenu dans l'appareil doit, en effet, avoir une tension de vapeur peu appréciable, à cause de la forte proportion d'acide sulfurique concentré qu'il renferme; lui donner celle de l'eau est, sans nul doute, commettre une erreur. Pour obtenir un résultat rigoureux, on devra donc, comme nous l'avons fait, négliger cette correction. »

Il nous paraît intéressant de rappeler dans cette note rétrospective, la quantité véritablement considérable et rarement signalée,

d'azote nitrique trouvée dans quelques-unes des eaux de boisson que nous avons analysées.

*Quantité d'azote nitrique par litre d'eau, exprimée
en acide azotique Az^2O^5 .*

| | |
|---|---------------------|
| Rennes, quartier de Guines..... | 0,103 ^{gr} |
| — hôpital militaire, puits du casernement des infirmiers..... | 0,2644 |
| — hôpital militaire, puits de la pharmacie..... | 0,356 |
| — hôpital militaire, puits des bains..... | 0,360 |
| — prison militaire..... | 0,2048 |
| Saint-Brieuc, caserne de la Gare..... | 0,1122 |
| — caserne du Champ-de-Mars..... | 0,276 |
| Dinan, quartier Beaumanoir..... | 0,0898 |

D'après les conclusions de la commission des eaux de Vienne, 0^{sr},004 par litre d'azote nitrique dans une eau doivent déjà donner à réfléchir ! Nos résultats se passent donc de tout commentaire. Ils expliquent le développement des épidémies qui ont sévi si souvent et si cruellement jusqu'en 1884, dans les garnisons de Rennes, Saint-Brieuc et Dinan. Fort heureusement, depuis cette époque, les établissements militaires de ces localités ont pu être pourvus d'eau potable, au grand bénéfice de l'hygiène et de l'état sanitaire.

**N° 84. — Sur quelques points de stéréochimie, réponse à
M. Bouveault; par M. A. COMBES.**

Dans une précédente séance de la Société chimique, j'avais cru pouvoir formuler quelques réserves au sujet des raisonnements employés par M. Bouveault dans un mémoire sur la stéréochimie (1), et j'ai résumé mes critiques en quelques lignes insérées au *Bulletin* (2); elles n'avaient nullement l'intention d'être désagréables à M. Bouveault.

Je pensais, ce qui n'a jamais été contesté jusqu'ici, qu'il était permis à un chimiste, sans paraître jouer le rôle d'accusateur public, de discuter les opinions publiquement émises par un de ses confrères. Mais, sans doute, je m'étais trompé; dans une note parue récemment (*Bull.*, t. 5, p. 356) M. Bouveault, en des termes qu'il ne me convient pas de relever ici, me dénie tout droit de discuter une conception de lui. Je ne puis cependant laisser passer les affirmations que contient sa réponse sans les signaler à l'attention des lecteurs et montrer combien elles sont peu fondées.

(1) *Bulletin*, (3), t. 44, p. 144.

(2) *Ibid.*, t. 44, p. 202.

L'auteur se défend d'abord de s'être attribué le théorème de l'asymétrie appliqué aux corps cycliques. Je ne reviendrai pas sur ce point, la lecture des 15 premières lignes de M. Bouveault (*Bull.*, t. 44, p. 144-145) éclairera suffisamment le lecteur.

Il dit ensuite (*Ibid.*, t. 44, p. 356) : « Ce qui m'est personnel, c'est d'avoir appliqué ce théorème à l'étude de l'isométrie optique des chaînes fermées ; » et plus loin : « Si l'on considère les formules dans l'espace, la présence du carbone asymétrique est nécessaire, elle ne l'est pas si on considère la formule sur le papier comme on l'avait fait jusqu'ici. »

D'où il paraît résulter que M. Bouveault se figure qu'on n'avait, jusqu'à présent, pas construit les formules des corps cycliques dans l'espace, ni prévu chez eux l'existence du pouvoir rotatoire.

Les admirables mémoires de M. von Baeyer sur la constitution du benzène (1), où toutes les formules, sans exception, sont construites dans l'espace, et où la possibilité du dédoublement des acides hexahydroorthophtaliques et tétrahydrophthaliques (2) est explicitement indiquée ; l'explication par le même auteur (3) de l'isométrie des deux acides hexahydromelliques ; les formules dans l'espace du benzène et des hexachlorures de benzène données par M. Friedel (*Bull.*, t. 5, p. 130 ; *Agenda du chimiste*, 1891 ; 2^e supplément au *Dictionnaire de Wurtz*, p. 455) ; celles des acides camphoriques données par le même savant (*C. R.*, t. 443, p. 825), formules qui expliquent si clairement les isoméries des acides camphoriques et celles de leurs éthers acides, découvertes par lui ; tous ces travaux ont eu un retentissement qui aurait dû éviter à M. Bouveault l'affirmation rapportée plus haut.

Mais, bien plus, cet auteur dit : « Dans l'inosite active, les six atomes de carbone sont asymétriques ; mais, pour s'en apercevoir, il faut avoir, comme je l'ai fait, construit la formule de l'inosite dans l'espace. » S'il avait parcouru l'ouvrage classique de M. Van't Hoff (4), M. Bouveault aurait trouvé, page 113, sa formule des inosites actives, ainsi que le nombre des isomères inactifs possibles.

Je continue à croire avec M. Van't Hoff (*Dix ans dans l'histoire d'une théorie*, p. 26), Le Bel (*Bull.*, t. 22, p. 339, et *Conférences*

(1) *Liebig's annalen*, t. 245, p. 121 ; t. 251, p. 257 ; t. 253, p. 145.

(2) Voyez aussi VAN'T HOFF, *Stéréochimie*, édition française rédigée par M. Meyerhoffer, p. 111.

(3) *Liebig's annalen*, t. 245, p. 124.

(4) VAN'T HOFF, *Dix ans dans l'histoire d'une théorie*, édition 1887, p. 71. — WILKINSON, *loc. cit.*, p. 7. — V. MEYER et JACOBSON, *loc. cit.*, p. 431.

de la Société chimique, 1892, p. 130), Friedel (*Agenda du chimiste*, 1891, p. 504), V. Meyer (Meyer et Jacobson, *Lehrbuch der organischen Chemie*, p. 79), Wislicenus (*Über die räumliche Anordnung der Atome*, p. 7), von Baeyer (*D. ch. G.*, t. 18, p. 2278), Hantzsch (*Dictionnaire de Ladenburg*, t. 11, p. 174), que l'impossibilité d'admettre que les quatre valences du carbone agissent dans un plan est un des principes fondamentaux des raisonnements stéréochimiques.

M. Bouveault dit que les formules du benzène proposées par MM. Claus et von Baeyer contiennent les 24 valences des six atomes de carbone dans un même plan (p. 358); cela est complètement inexact : la formule de M. Claus est donnée par son auteur comme une *projection* sur le plan d'un solide de l'espace (Claus, *Journ. f. prakt. Ch.*, t. 37, p. 464; *ibid.*, t. 42, p. 30; *D. ch. G.*, t. 20, p. 1423); il ne saurait donc, dans ce schéma, être question de l'orientation des valences.

Pour M. von Baeyer, dès son premier mémoire sur la constitution du benzène (*Liebig's Annalen*, t. 245, p. 123-124), il donne de la formule centrique deux figures, *toutes les deux dans l'espace*; la première est faite au moyen des axes de six tétraèdres dont les centres représentent l'atome de carbone; dans la seconde, il range les six atomes de carbone dans un plan et les six atomes d'hydrogène qui leur sont reliés dans un second plan parallèle au premier, faisant ainsi agir une valence suivant une droite perpendiculaire au plan de l'anneau où agissent deux autres valences. Il n'y a là rien qui ressemble à 24 valences agissant dans un même plan; cela est, du reste, formellement dit par le savant auteur (von Baeyer, *loc. cit.*, p. 121).

Mais continuons : M. Bouveault paraît s'être rendu compte du bien fondé des objections faites à son raisonnement, appliqué à la formule de M. Bredt pour le camphre, car il s'abstient de revenir sur ce sujet et défend sa formule de l'essence de térébenthine, dont je n'avais point parlé.

Portant la discussion sur les liaisons éthyléniques, il dit : « Est-ce que (dans ces liaisons) les quatre valences du carbone ne sont pas dans un même plan ? » (p. 357).

Certainement non, cela est au contraire tout à fait inexact; les valences d'un *même* atome de carbone sont dans deux plans rectangulaires, comme l'exprime fort bien le schéma de M. Van't Hoff (1). Je n'ignore pas qu'on a proposé de réunir les valences échangées

(1) VAN'T HOFF, *loc. cit.*

entre les deux atomes de carbone en une seule agissant dans le plan des deux autres; mais cette conception a été aussitôt abandonnée (Meyer, *loc. cit.*, p. 434) (1), par suite de la difficulté de rendre compte ainsi d'un fait expérimental bien établi : la rigidité des liaisons éthyliques.

Aussi M. von Baeyer (2), dans sa théorie des tensions internes (*Spannung's Theorie*) des liaisons multiples, en admettant dans l'éthylène deux valences parallèles, ne les confond pas en une seule et les laisse dans un plan perpendiculaire à celui des deux autres.

On s'accorde aujourd'hui (3) à considérer, comme l'a fait M. Friedel (*Bull.*, t. 5, p. 132), les valences du carbone comme quatre pôles d'attraction répartis à la surface d'une sphère aux quatre sommets du tétraèdre régulier inscrit, en sorte que la liaison simple est représentée par deux sphères tangentes en un de ces pôles, la liaison double par le contact de ces deux sphères au milieu de l'arc de grand cercle qui passe par deux pôles, et enfin la liaison triple par le contact au sommet de la calotte sphérique découpée dans la sphère par une face quelconque du tétraèdre (4).

Mais nous voilà bien loin du plan universel de M. Bouveault.

Je m'arrêterai là, les exemples que je viens de donner suffisent je pense à montrer combien les affirmations de M. Bouveault sont éloignées de la vérité.

Un mot encore : il me suffit d'avoir, comme cela était mon droit, mis les lecteurs qui s'intéressent à la stéréochimie en garde contre des hypothèses inutiles, des affirmations inexactes et des formules aussi insoutenables au point de vue chimique qu'au point de vue stéréochimique; je crois l'avoir fait sans m'éloigner du terrain purement scientifique, duquel il ne me convient pas de sortir; je ne reviendrai donc plus sur ce sujet.

N° 82. — Action de l'aluminium sur le carbone et ses composés, par M. Léon FRANCK.

En collaboration et sous la direction de M. le professeur docteur A. Rossel, j'ai fait de grandes recherches sur l'aluminium, et

(1) Voyez aussi AUWERS, *Entwicklung der stereochemie*, p. 22-35, Heidelberg, 1890.

(2) *D. ch. G.*, t. 13, p. 2279.

(3) WERNER, *Beiträge zur theorie der affinität und Valenz*. — V. MEYER et JACOBSON, *loc. cit.*, p. 435. — HANTZSCH, *Dictionnaire de Ladenburg*, t. 11, p. 174 et suiv.

(4) Au point de vue de la représentation graphique, ce procédé est identique

plusieurs articles sur l'action réductrice de ce métal ont été publiés (1).

Il était pour moi d'un grand intérêt d'étudier l'action de l'aluminium sur le carbone et ses composés, ce qui donna lieu au petit travail suivant. Les expériences ont été faites par moi, en partie dans le laboratoire de chimie de l'Université de Berne, en partie dans un laboratoire privé.

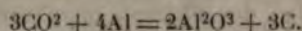
1. — Action de l'aluminium sur l'acide carbonique.

Nous ne trouvons pas dans la littérature de données sur l'action de l'aluminium sur l'acide carbonique libre, mais il en existe sur ses sels.

L'acide carbonique est un corps très stable qui exige une très haute température pour sa décomposition. Quand on fait passer un courant d'acide carbonique sec dans un tube chauffé à 1200-1300°, il se décompose en oxygène et en oxyde de carbone (Deville). Sous l'influence de l'effluve électrique (2), l'acide carbonique se décompose partiellement (4 à 8 0/0) en oxyde de carbone et en oxygène fortement ozonisé.

Le potassium (3) et le sodium, chauffés au rouge dans l'acide carbonique sec, le décomposent, y brûlent et déterminent un dépôt de charbon mélangé de carbonate de potassium.

Mes expériences vont prouver que l'acide carbonique est décomposé par l'aluminium d'après la réaction suivante :



L'aluminium employé dans mes réactions est de l'aluminium pur du commerce renfermant de petites quantités de silicium et de fer qui ne nuisent pas aux réactions; l'aluminium en poudre qui m'a surtout servi renferme en outre des quantités variables d'acide silicique provenant des meules sur lesquelles l'aluminium est pulvérisé.

Dans un tube en verre d'un mètre de longueur, j'ai placé une nacelle en porcelaine remplie d'aluminium en poudre, bien sec. Le tube fut combiné à un appareil de Kipp et les gaz sortant du

avec le symbole tétraédrique de M. Van't Hoff dont l'emploi est bien plus commode.

(1) ROSSEL et FRANCK, *Berichte der Deutsch. chem. Gesellschaft*, t. 27, c. 1 p. 53; *Bulletin*, 1894, p. 200.

(2) A. THÉNARD, *Comptes rendus*, t. 74, p. 1280, et t. 75, p. 120.

(3) ROSCOE et SCHORLEMNER, *Lehrb. d. Chem.*, t. 1, p. 556.

tube passèrent par trois vases contenant une solution d'hydrate de sodium et par un tube à boule contenant une solution saturée de protochlorure de cuivre dans l'acide chlorhydrique.

L'acide carbonique fut préparé en décomposant le sel pur NaHCO_3 par l'acide sulfurique dilué (1:3) et desséché par de l'acide sulfurique concentré.

Le courant de gaz était tel, que huit bulles passèrent par minute.

L'appareil étant rempli d'acide carbonique sec, je commençai à chauffer l'aluminium (environ 10-12 grammes) jusqu'au rouge.

Bientôt je remarquai une combustion de l'aluminium et le liquide remonta dans les vases contenant l'hydrate de sodium. Le courant de gaz fut accéléré et après peu de temps la réaction était finie.

Tout l'acide carbonique non décomposé fut absorbé par le premier vase contenant l'hydrate de sodium. Pendant toute la durée de la réaction je ne pus remarquer des bulles de gaz ni dans les deux autres vases contenant de l'hydrate de sodium, ni dans le tube à boule contenant le protochlorure de cuivre; il n'y avait pas non plus de précipité (1).

Un oxyde de carbone ne s'était pas formé.

Des expériences que j'employai, au lieu du protochlorure de cuivre, une solution de sang donnèrent la réaction de l'oxyde de carbone par l'analyse spectrale. (Cette méthode permet de constater dans l'air la présence de 2,5 à 4 millièmes d'oxyde de carbone.) Cet oxyde de carbone provenait de la décomposition de CO_2 par le tube chauffé au rouge, car une expérience faite dans le tube seul, sans aluminium, donna le même résultat.

On peut donc admettre qu'il ne se forme pas d'oxyde de carbone par la décomposition de l'acide carbonique par l'aluminium au rouge.

Il s'agissait maintenant d'établir la réaction chimique. L'analyse qualitative démontre qu'il se forme un résidu renfermant de l'alumine et du carbone amorphe. Chauffé avec de l'acide chlorhydrique dilué, il se dégage de l'hydrogène d'une mauvaise odeur. Un peu de carbure d'aluminium s'est donc formé. Nous y reviendrons plus tard.

Je tâchai maintenant d'établir la réaction chimique, en constatant l'augmentation de poids, d'une quantité pesée d'aluminium,

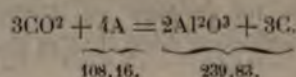
(1) L'oxyde de carbone donne avec une solution saturée de protochlorure de cuivre dans l'acide chlorhydrique une combinaison de la formule



Elle se dépose en paillettes nacrées et brillantes.

en la chauffant au rouge dans un courant d'acide carbonique bien sec.

Si la réaction est la suivante :



108^{gr},16 d'aluminium doivent donner après la réaction 239^{gr},83 de résidu formé.

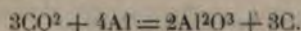
Les analyses donnaient les résultats suivants :

- I.
10^{gr},52 d'aluminium donnent 23^{gr},30 de résidu. { Durée de l'expérience, 60 minutes.
- II.
10^{gr} d'aluminium donnent 22^{gr},19 de résidu. . . { Durée de l'expérience, 45 minutes.
- III.
8^{gr},63 d'aluminium donnent 19^{gr},11 de résidu. . { Durée de l'expérience, 30 minutes.
- IV.
10^{gr} d'aluminium donnent 22^{gr},21 de résidu. . . { Durée de l'expérience, 90 minutes.
- V.
20^{gr} d'aluminium donnent 44^{gr},45 de résidu. . . { Durée de l'expérience, 90 minutes.

Calculé pour 100 grammes d'aluminium employé nous trouvons les résultats suivants :

| NUMÉROS. | GRAMMES
de substance
employée. | DURÉE
en minutes. | RÉSIDU
en grammes. | CALCULÉ
pour 100 grammes
d'aluminium. |
|----------------------------------|--------------------------------------|----------------------|-----------------------|---|
| I | 10,52 | 60 | 23,30 | 221,45 |
| II | 10,00 | 45 | 22,19 | 221,90 |
| III | 8,63 | 30 | 19,11 | 221,40 |
| IV | 10,00 | 90 | 22,21 | 222,10 |
| V | 20,00 | 90 | 44,45 | 222,24 |
| Calculé d'après la réaction..... | | | | 221,84 |

D'après ces résultats, nous pouvons admettre que la réaction se fait de la façon suivante :



De plus, nous voyons qu'avec la durée de la réaction et la quantité d'aluminium employée, le résidu change un peu de poids. On peut s'expliquer ce petit changement de poids par la décomposition de l'acide carbonique par le tube au rouge en formant un peu d'oxyde de carbone, et par la décomposition de cet oxyde de carbone par l'aluminium (1).

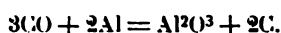
Quand on chauffe des plaques et des fils en aluminium dans un courant de CO^2 , ces corps se couvrent d'un dépôt de charbon très adhérent et compact ; ils deviennent cassants, se changent en partie en oxyde et forment aussi un peu de carbure d'aluminium.

II. — *Aluminium et oxyde de carbone.*

L'aluminium réduit aussi l'oxyde de carbone, d'après Mallet. Si l'on porte de l'aluminium (2) à une température élevée dans un creuset de charbon brasqué avec du noir de fumée, il se recouvre d'un dépôt de charbon très adhérent et compact. Ce charbon résulte de l'action de l'aluminium sur l'oxyde de carbone formé aux dépens de l'acide carbonique qui a traversé le creuset de plombagine.

On peut déjà observer cette réaction dans la partie réductrice d'une flamme en introduisant l'aluminium en poudre sur un fil en platine. Ce métal brûle de suite en mettant du charbon en liberté ; il se forme aussi un peu de carbure d'aluminium. Des expériences faites de la même façon que celle avec l'acide carbonique donnèrent presque les mêmes résultats.

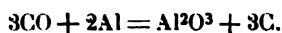
On peut s'expliquer la réaction de la manière suivante :



L'oxyde de carbone employé fut préparé par la déshydratation de l'acide formique en le chauffant avec de l'acide sulfurique concentré.

L'analyse de la substance formée démontre qu'il se forme de l'aluminium et beaucoup de carbone amorphe. Chauffé avec de l'acide chlorhydrique dilué, il se dégage de l'hydrogène d'odeur désagréable.

On peut admettre la formule :



(1) L'aluminium montre une plus grande force réductrice pour l'oxyde que pour le bioxyde de carbone.

(2) *Journ. of Chem. Soc.*, 1876, t. 2, p. 349; *Dictionnaire de Wurtz*, suppl. 1^{re} partie, t. 1, p. 111.

III. — *Aluminium et les carbonates.*

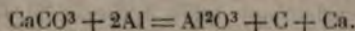
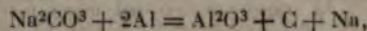
Les expériences faites sur l'aluminium par Ch. et A. Tissier (1) démontrent que ce métal décompose le carbonate de potassium en mettant du charbon en liberté.

Lorsqu'on chauffe, d'après Mallet (2), du carbonate de sodium avec de l'aluminium au fourneau à vent, dans un creuset de plumbagine, il se produit de l'aluminate de sodium et un dépôt de carbone filiforme; en même temps, une partie du sodium est réduite et volatilisée.

Clemens Winkler a décomposé le carbonate de baryum par l'aluminium.

Mes recherches faites sur ce sujet m'ont donné des résultats bien intéressants.

L'aluminium en poudre et les carbonates furent mélangés d'après la formule :



(a) *Lithium*.— Environ 0 gr., 2 d'un mélange de 74 parties (1 mol.) de carbonate de lithium et 54 parties (2 at.) d'aluminium furent chauffés dans un tube en verre fermé par un bout.

A la chaleur rouge la masse commença à brûler et en même temps une flamme sortit du tube, provenant de la combustion du lithium métallique. Le tube ne fut pas cassé.

Le résidu était composé d'une masse noire grise qui ne montrait pas une structure métallique, mais qui dégagea avec de l'eau de l'hydrogène, ce qui montre la présence du lithium métallique. Projeté sur l'acide sulfurique concentré, le résidu s'enflamme.

(b) *Sodium*. — La réaction avec le carbonate de sodium se fait moins énergiquement qu'avec le carbonate de lithium.

Un mélange de 96 parties (1 mol.) de carbonate de sodium et de 54 parties (2 at.) d'aluminium, est chauffé lentement; la masse commence à noircir, puis au rouge une flamme jaunâtre sort du tube.

Le résidu renferme du carbonate d'aluminium, et un peu de sodium métallique. Il montre encore la réaction caustique mais ne laisse dans l'eau que très peu de carbonate du sodium.

(1) WAGNER, *Jahresb.*, t. 3, p. 2.

(2) *Bull. Soc. chim.*, t. 27, p. 167.

Dans l'eau et l'acide sulfurique, il dégage vivement de l'hydrogène. Mis en contact avec l'air pendant quelque temps il ne dégage plus d'hydrogène.

La réaction faite dans un courant de gaz d'hydrogène, va tranquillement et le sodium métallique se dépose sur les parois froides du verre en formant une glace de sodium.

(c) *Potassium*. — La réduction du carbonate de potassium se fait mieux que celle du carbonate de sodium.

Environ 0 gr., 5 d'un mélange de 138 parties (1 mol.) de carbonate de potassium et de 54 parties (2 at.) d'aluminium furent chauffés dans un tube en verre fermé par un bout.

A la chaleur rouge sombre, la masse commence à brûler. En même temps on voit une flamme violette sortant du tube. Dans un courant d'hydrogène on peut observer la formation d'un dépôt métallique de potassium. La réduction est presque complète.

Dans l'eau et l'acide sulfurique le résidu dégage vivement de l'hydrogène, bleuit le papier tournesol mais ne laisse dans l'eau que très peu de carbonate de potassium. Je ne pouvais pas constater la formation d'un carbure de potassium que Clemens Winkler craignait dans ses réactions avec le magnésium.

J'ose dire ici que peut-être un jour l'aluminium sera employé dans la fabrication du potassium.

Les réactions faites avec les carbonates du rubidium et du césium, qui ont donné lieu à d'autres recherches, seront publiées plus tard. De même les réactions faites avec les carbonates de barium, calcium et strontium.

Des essais, pour faire cristalliser le carbone en chauffant, à une température très élevée, un mélange de carbonate de baryum et d'aluminium, ne me donnèrent pas les résultats désirés. Il se forma toujours du carbone amorphe, quelquefois de petits cristaux de baryum, un peu de carbure d'aluminium et de l'azoture d'aluminium, résultant de l'action de l'air qui a traversé les creusets.

IV. — *Aluminium et carbone.*

Il était, avant tout, très intéressant de s'assurer s'il existe une combinaison constante entre le carbone et l'aluminium.

D'après Sainte-Claire-Deville (1), l'aluminium ne se combine pas au carbone.

(1) *Ann. Chim. Phys.*, (3), t. 43, 15.

Un carbure d'aluminium ne se forme pas, d'après Mallet (1); l'aluminium se recouvre seulement d'un dépôt de charbon.

Mes essais ont pourtant prouvé que dans toutes les réactions décrites, il se forme un peu de carbure d'aluminium. Les produits obtenus donnèrent, chauffés avec de l'acide chlorhydrique dilué, toujours un peu d'acétylène C^2H^2 , qui, dans une solution ammoniacale de sulfite de cuivre forma le précipité caractéristique rouge marron de la formule $C^2Cu^2 + H^2O$.

Il m'était pourtant tout à fait impossible de préparer du carbure pur.

J'ai obtenu un mélange, riche en carbure d'aluminium, en portant un mélange d'aluminium en poudre et de noir de fumée dans un creuset de charbon brasqué avec du noir de fumée à une température très élevée. Le produit n'avait pas changé d'aspect, mais il donnait dans l'acide chlorhydrique dilué beaucoup d'acétylène. Ce carbure obtenu ne se laissait par aucun moyen séparer du noir de fumée.

Il est pourtant prouvé maintenant que l'aluminium entre en combinaison chimique avec le carbone. J'espère parvenir à isoler un carbure d'aluminium, d'une combinaison constante.

Passons encore une fois en revue les réactions ici décrites et celles décrites par A. Rossel et moi dans ce *Bulletin*, nous remarquons que l'aluminium possède un très grand pouvoir réducteur, et nous pouvons en tirer la conclusion qu'avec le temps, à cause de ses vertus chimiques, ce métal deviendra un utile auxiliaire de l'industrie.

[Esch sur l'Alzette (Luxembourg), avril 1894.]

N° 83. — Rectification, par M. OECHSNER DE CONINCK.

Le *Bulletin de la Société chimique* a rendu compte (t. X, 3^e série, p. 560, n° du 5 juillet 1893) de trois notes que j'avais présentées à l'Académie des sciences, aux mois de mars et d'avril 1893.

Dans ce résumé, mes résultats sont relatés de telle manière que le lecteur peut croire que j'ai simplement déterminé les coefficients de solubilité des trois acides amido-benzoïques dans différents véhicules.

Or, il suffit de lire les notes insérées aux *Comptes rendus*, pour voir que j'ai déterminé les coefficients de solubilité relative des trois isomères avec les précautions nécessaires pour rendre les

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. 27, p. 467.

résultats rigoureusement comparables, et qu'en discutant les nombres trouvés, j'ai pu poser la conclusion générale suivante : *les isomères amido-benzoïques se ressemblent deux à deux.*

Cette conclusion est complètement omise dans l'extrait du *Bulletin*.

Mais ce n'est pas tout :

Dans la *troisième note* insérée aux *Comptes rendus* du 10 avril 1893, j'ai donné les *solubilités de l'acide métamido-benzoïque dans l'eau, de 0° à 67°.*

Il n'est pas non plus fait mention de ces résultats dans l'extrait visé.

N° 84. — Sur un nouveau baromètre de laboratoire; par M. L. MAQUENNE.

Ce nouvel instrument, construit par M. A. Hémot, a pour but d'éviter ou plutôt de rendre plus rapides les corrections que nécessitent les autres modèles de baromètres; il est du type dit à syphon, le diamètre de la cuvette étant notablement plus considérable que celui du tube.

La graduation du tube, qui indique, comme dans tous les baromètres à mercure, les variations de la pression atmosphérique en millimètres de hauteur, est calculée de manière à tenir compte des changements de niveau qui se produisent dans la cuve; il n'est donc pas nécessaire de ramener ce niveau à un point fixe avant chaque observation.

D'autre part, remarquant que la correction du baromètre à 0°, c'est-à-dire la quantité qu'il faut retrancher de la hauteur lue pour avoir la hauteur réduite à 0°, est proportionnelle à la température et presque insensible aux variations de pression, le constructeur adjoint, au baromètre proprement dit, un tube thermométrique qui donne immédiatement, par une simple lecture, la valeur de cette correction pour la pression moyenne de 750 millimètres.

Ce n'est autre chose que la quantité $750(\alpha - K)t$, si l'on désigne par α et K le coefficient de dilatation du mercure et celui du verre sur lequel est gravée l'échelle.

L'erreur qui résulte du remplacement de H (pression observée) par 750, dans la formule de correction, atteint à peine un dixième de millimètre pour des variations excessives de température et de pression; elle est par conséquent négligeable dans les recherches courantes qui ne nécessitent pas une très grande précision.

L'appareil est simple et robuste; il peut être transporté facile-

ment sans que l'on ait à craindre aucune perte de mercure ni aucune rentrée d'air; ainsi que nous venons de le voir, son emploi supprime l'usage des tables qu'il est nécessaire d'ajouter aux autres baromètres; nous pensons donc qu'il est susceptible de rendre de réels services dans les laboratoires où l'on a si souvent occasion de ramener le volume d'un gaz aux conditions normales, et plus généralement partout où l'on a besoin de connaître la hauteur barométrique avec une approximation voisine de 0^{mm},1.

CHIMIE INDUSTRIELLE.

N° 85. — Fusion des minerais pyriteux. Procédé Austin.

Les métaux précieux se rencontrent souvent dans la nature, à l'état de combinaisons diverses, associés avec d'autres minéraux en proportion très variable, dans des gangues généralement quartzeuses.

Les gisements peuvent être trop éloignés, et d'une teneur trop minime pour permettre le transport des minerais aux centres métallurgiques. Dans le cas où l'on ne peut extraire directement l'or et l'argent par amalgamation ou dissolution, il faut agir par voie ignée; c'est-à-dire concentrer ces métaux dans un produit de la fusion de ces minerais, avec ou sans additions étrangères, en éliminant le plus possible de matières stériles, à l'état de scories. Les mines allant en s'approfondissant, il arrive aussi que les minerais perdent la qualité qu'ils possédaient, de se laisser traiter par les réactifs, mercure ou autre, ils deviennent « rebelles », de sorte qu'on peut en être réduit à les fondre, pour en tirer parti. Cette concentration par fusion doit donc être envisagée comme ayant un intérêt très général.

Mais il y a à considérer alors la nature et la quantité des minéraux associés. Ordinairement ce sont des sulfures plus ou moins décomposés. Si ce sont des sels de plomb ou de cuivre, en quantité suffisante pour servir de véhicule, ou bien qu'on ait, en cas d'insuffisance, des substances de ce genre à sa disposition, on fondra, après un grillage préalable, des mélanges qui donneront du plomb d'œuvre ou des mattes de cuivre, traités ultérieurement par des méthodes bien connues. Si ces minerais renferment peu ou point

de plomb ou de cuivre, s'ils contiennent des pyrites de fer ou qu'on puisse, à défaut de matières plombées ou cuivreuses, se procurer à bon compte, des sulfures de fer, on fabriquera, après un grillage destiné à fournir de l'oxyde de fer à la silice, et à diminuer le poids du produit utile, une matte ferreuse rassemblant l'or et l'argent. Le déchet sera, il est vrai, un peu plus fort qu'avec le plomb et le cuivre. Ces mattes pourront supporter les frais de transport, et être épuisées, soit par électrolyse, soit par refusion ou liquation. C'est le cas pour plusieurs dépôts de Transylvanie, de Suède, et de l'Amérique du Nord. Jusqu'à présent cette fusion s'est effectuée dans des fours avec l'aide de la chaleur produite par du coke, du charbon de bois, de l'anhracite, etc.

Il faut donc que l'exploitation soit à même de se procurer ce combustible à un prix déterminé, et elle ne pourra subsister au-delà d'une certaine distance du centre producteur. Pour remédier à ce grave inconvénient, M. Austin s'est demandé si l'on ne pourrait remplacer le carbone, producteur de chaleur, par d'autres éléments se trouvant dans le gîte lui-même ou à proximité, et dans le cas qui l'occupait par des sulfures ou des arséniures, très abondants aux environs des mines d'or et d'argent du Colorado, du Montana et de l'Arizona. Après plusieurs essais, il est parvenu à fondre des quartz aurifères, rebelles, en se servant de pyrite seule comme combustible, et à fabriquer ainsi des mattes, qu'on expédie à New-York, Baltimore, etc.

La possibilité de l'opération a été mise en doute; on a fait remarquer que FeS^2 ne donne que 2,253 calories, et la pyrite de cuivre 1,700 calories seulement.

Pour réfuter ces critiques, M. Austin, à l'occasion d'une demande de brevet, a publié un petit travail, reproduit dans *Berg-u-Hütt-Zeitung*, que nous croyons intéressant de résumer ici en raison des applications similaires qui pourraient être tentées ailleurs.

Le fer, le soufre, l'arsenic, en s'oxydant dans un temps assez court, produisent de la lumière et de la chaleur; il n'y a donc pas de raison pour que la pyrite, combinaison de deux corps combustibles ne puisse au moyen de dispositions spéciales brûler en fournissant du calorique applicable à des opérations métallurgiques. Ce point admis, il en ressort que c'est agir peu économiquement que de commencer par détruire une partie du pouvoir calorifique du sulfure par un grillage, avant de le soumettre à la fusion à l'aide de carbone apporté à grands frais, tandis qu'on peut le fondre comme on verra plus loin, en utilisant ses propres éléments, et qu'on peut traiter sans charbon un minéral quartzeux en l'additionnant

de trois à quatre fois son propre poids de pyrite naturelle exploitée à bas prix, pour recueillir un produit de même richesse dans les deux cas. Ceci, d'autant plus, qu'on serait contraint d'ajouter le même poids de pyrite grillée pour servir de fondant et scorifier le quartz, en brûlant du carbone.

La blende et la galène peuvent jouer le même rôle que la pyrite. Cependant quoique la blende développe presque autant de chaleur que le sulfure de fer, l'opération est pratiquement moins facile, et si on a fondu avec succès du minerai à 13 0/0 de zinc — néanmoins le procédé s'applique surtout aux minerais quartzeux, avec peu de Pb ou Cu ou Zn auxquels on adjoint de la pyrite de fer.

Le principe du travail est : Le sulfure de fer brûlant à haute température, en présence de silice fortement chauffée, donne naissance à du silicate de protoxyde de fer, constituant une scorie très fusible. L'excès de sulfures, après saturation de silice, produit une matte qui entraîne l'or et l'argent.

Les conditions nécessaires pour l'accomplissement continu de ces réactions sont :

- 1° Température suffisante devant les tuyères ;
- 2° Le vent amenant l'oxygène devra être assez chaud pour ne pas refroidir le four, une fois l'allumage (fait au charbon) terminé ;
- 3° Le minerai devra être en morceaux, ou aggloméré, pour que le vent circule aisément.

En effet, comme il faut que l'oxygène, pour se combiner avec Fe et S, soit à température élevée, si on injectait de l'air à température ordinaire, il s'échaufferait aux dépens de la charge, au contact des matières, dès son entrée dans le four. Au bout de peu de temps, le courant d'air ne rencontrerait plus qu'une masse refroidie ; la fusion cesserait. Il est donc indispensable de chauffer le vent, et c'est là le trait le plus essentiel de l'installation Austin.

Ajoutons qu'il est nécessaire d'extraire les différents produits du four aussitôt après leur formation, afin de ne pas être exposé à souffler dans un bain de sulfures et à en amener la congélation.

On voit qu'il y a un changement important. Au lieu d'une atmosphère réductrice, c'est une atmosphère oxydante qui règne dans le four. Les bases métalliques des sulfures brûlent à l'état d'oxydes, de forme solide ; une portion du soufre est expulsée à l'état de gaz acide sulfureux, mais la chaleur développée est en majeure partie retenue directement par la scorie ; les produits agissent assez peu sur la charge reposant au-dessus de la zone de fusion. Avec le carbone, au contraire, il y a formation de CO et CO², absorbant de la chaleur pour se gazéifier, dont l'action générale réductrice exige

aussi de la chaleur, et qui emportent beaucoup de calorique hors du four. L'utilisation de la chaleur est donc toute différente dans les deux systèmes, et M. Austin conclut qu'elle est la meilleure dans le four à pyrites.

Afin de prouver la possibilité et d'évaluer même la supériorité de l'utilisation de la chaleur de combustion des pyrites, M. Austin présente quelques calculs calorimétriques en émettant comme bases :

I. La pyrite FeS_2 , pendant sa descente dans le four, perd un atome de soufre à la chaleur rouge sombre (700°C.), de sorte que, dans la zone de fusion, on est en présence de FeS .

II. C'est près des tuyères que, dans un four, se trouve la température maximum, c'est-à-dire le degré théorique de chaleur le plus élevé qui puisse être atteint par un chauffage déterminé du vent, en injectant le poids théoriquement nécessaire d'air pour l'oxydation. En admettant que le combustible et la charge soient à la température de cette zone de fusion avant combustion, la température théorique est donnée par la formule

$$T = \frac{\Sigma ag + \alpha tq}{\Sigma pc - G}.$$

a , chaleur de combustion de chaque élément (Fe et S); g , leur poids; αtq , chaleur introduite par le vent, de poids q à la température t ; Σpc , somme des produits des chaleurs spécifiques des résultats de l'oxydation, par les poids correspondants (FeO , SO_2 , azote de l'air); G , chaleur spécifique de FeS .

En prenant du vent à 400° , M. Austin trouve pour $T = 3553^\circ$. Le vent apporte 11 0/0 de la chaleur totale. Il nous semble que l'on a pris des coefficients un peu élevés. Mais, quoi qu'il en soit, la température intérieure du four ne devant pas dépasser $1,500^\circ$, il reste donc un excédant considérable et certainement suffisant pour chauffer la silice, et rendre fluides la scorie et la matte. Quant au degré d'utilisation de la chaleur, on peut prendre pour sa mesure, dans la zone de fusion, le rapport du nombre de calories dont on peut disposer après avoir élevé à 1500° les produits volatils de l'oxydation, au nombre total de calories dégagées par le combustible envisagé.

Pour la pyrite, on a donc SO_2 et Az à élever à 1500° .

FeO faisant partie intégrante de la scorie, la chaleur absorbée par cet oxyde sera directement utilisée dans la zone de fusion. En nous écartant des chiffres donnés par M. Austin et prenant pour

les calories totales dégagées par la combustion de FeS, abstraction faite du calorique du vent

$$\text{FeS} + 3\text{O} = \text{FeO} + \text{SO}_2 \quad (34,5 + 34,6 - 11,9) = 57^{\text{cal}},2.$$

nous aurons, pour 1 kilogramme de FeS, 1298 calories.

D'où : calories restantes pour chauffer FeO-SiO_2 et la matte :

$$1298 - 1500[0,7272 \times 0,1553 + 1,82 \text{ (azote)} \times 0,2438] = 464 \text{ calories.}$$

ce qui fait $\frac{464}{1298} = 35 \text{ 0/0}$ du pouvoir calorifique total.

Si l'on suppose que le vent chaud fournisse les calories de combinaison ($11^{\text{cal}},9$) de FeS, on aura 46 0/0 d'utilisation dans la zone de fusion.

Si l'on prend maintenant du carbone comme combustible, en brûlant à l'état de CO_2 , il reste 3600 calories disponibles; en brûlant en CO, on a un nombre négatif, — 69 calories. Or, dans un four à plomb ou à cuivre, on peut admettre qu'aux tuyères, 45 0/0 du poids du carbone se transforment en CO_2 , et 55 0/0 en CO.

Il resterait disponibles : $0,45 \times 3600 - 0,55 \times 69 = 1852$ calories, soit un peu moins de 20 0/0 de la puissance calorifique maximum du carbone.

Le four à pyrites offrirait donc une utilisation plus satisfaisante.

En résumé, les avantages reconnus au système Austin sont les suivants :

Possibilité de fondre des minerais très réfractaires, sans mélange avec des matières plombeuses ou cuivreuses, pourvu qu'on puisse y adjoindre des pyrites de fer, qui serviront en même temps de combustible et de fondants. Suppression des dépenses du grillage préalable. Suppression des difficultés de transport des combustibles et des frais y afférant. Mise en valeur possible de gisements écartés. La chaleur dégagée, plus forte, permet de fondre des scories plus siliceuses, d'où diminution de poids des charges et réduction de main-d'œuvre.

L'inconvénient est l'obligation de chauffer le vent. Outre le combustible nécessaire pour faire marcher la soufflerie (si on ne dispose pas de chute d'eau), il faudra donc du charbon pour élever la température de l'air. M. Austin estime la consommation, de ce chef, à 5 tonnes pour l'air destiné à fondre 1,000 tonnes. Cela ne ferait qu'une dépense minime par tonne, surtout en comparaison des autres avantages.

Il est hors de doute que ce procédé présente un grand intérêt et

qu'il semble appelé à un certain avenir. On peut croire qu'on arrivera à tirer parti des gaz sulfurés qui s'échappent au gueulard, ce qui accroîtrait encore son champ d'action. K.

**N° 86. — État actuel de l'industrie du pétrole ;
par M. P. de BOISSIEU.**

Depuis quelques années, l'industrie du pétrole a subi une extension considérable, et bien que le traitement chimique du naphte soit, en principe, très simple, c'est par les progrès continuels apportés dans ce traitement que le pétrole est devenu, dans ces derniers temps, apte à l'éclairage de luxe.

Le mode de traitement, dans ses détails, varie non seulement d'un pays à l'autre, mais aussi d'une raffinerie à l'autre et, dans une même raffinerie, surtout en Amérique où les naphthes sont de variétés très diverses, avec la nature de l'huile à traiter, celle du combustible et le cours des produits qu'on peut avoir en vue de fabriquer.

Ainsi le *Standard oil Company*, qui a accaparé 85 0/0 de la production du pétrole en Amérique, distille dans ses diverses usines, successivement des huiles de Washington et de Mac Donald, qui sont riches en essences, ou des huiles de Bradford, riches en produits lourds, et, selon les cours, substitue au charbon, dans ses foyers, l'huile lourde, l'huile brute ou même l'essence.

L'intéressant rapport de MM. Riche et Roume qui furent, en 1892, chargés par le ministère du Commerce et de l'Industrie d'aller étudier sur place l'exploitation des huiles minérales en Amérique, fournit des détails très complets sur le traitement du pétrole dans le nouveau monde. Nous y faisons de nombreux emprunts.

La première opération, qui consiste à fractionner le naphte, se fait généralement dans des chaudières (stills) de 500 à 600 barils, qui sont des cylindres horizontaux en tôle d'acier de 1/4 à 3/8 de pouce d'épaisseur, entourés de murs en briques comme les bouilleurs ordinaires.

Les vapeurs, au sortir des stills, traversent de longs tuyaux en fer, refroidis avec grand soin par beaucoup d'eau, de façon que les liquides soient recueillis à basse température et aussi froids que possible lorsqu'ils seront soumis à l'épuration chimique, ce qui diminue beaucoup les pertes par raffinage.

Dans l'usine de la *Standard Company*, à Bayonne, non loin de New-York, on fractionne de premier jet en six portions :

- 1° Naphtes légers jusqu'à 0,705 ;
- 2° Naphtes lourds, de 0,705 à 0,744 ;
- 3° Naphtes extra-lourds, (light distillat), de 0,744 à 0,765 ;
- 4° Water White, de 0,765 à 0,795 ;
- 5° Heavy distillat, de 0,795 à 0,825 ;
- 6° Slops, de 0,825 jusqu'au point où l'huile est très brune.

Le résidu bouillant est pompé dans un récipient, où on le sépare du coke et il reste un goudron épais, nommé tar.

I. *Naphte léger*. — Il est, ou vendu directement sous le nom de naphte brut, ou distillé à la vapeur, ou fractionné en gazoline ($D = 0,636-0,675$) et naphte (de densité 0,675 à 0,720), ou fractionné en plusieurs produits : cymogène, rhigolène, gazoline, naphte léger, naphte pour éclairage et chauffage, naphte lourd qui remplace l'essence de térébenthine dans ses divers usages.

II. *Naphte lourd*. — Il fournit, à un deuxième fractionnement, du benzène et du light distillat.

Le benzène est mélangé avec la portion la plus lourde du naphte (I).

III. *Naphte extra-lourd*. — Il est mêlé avec le heavy distillat (V), en proportions déterminées et l'ensemble, après épuration à l'acide et la soude, constitue l'export-oil dont le point d'inflammabilité est de 21 à 24° centigrades.

IV. *Water White*. — Par épuration, il fournit l'huile blanche.

VI. *Slops*. — Il est vendu, sous le nom d'huile de gaz, aux compagnies de gaz, ou encore rajouté à de la nouvelle huile brute pour être soumis à la distillation.

Le tar est pris pour les fabriques de paraffine et de produits lubrifiants.

L'opération du raffinage, pour les huiles d'éclairage, s'opère dans de grands bacs en tôle, doublés de plomb et dont le fond, en forme d'entonnoir, est terminé par un robinet servant à la décantation de l'acide sulfurique et des liquides de lavage (soude et eau).

L'huile, bien débarrassée d'eau, étant introduite dans le bac et sa température étant au maximum de 15° centigrades, on l'agite par un courant d'air, en y introduisant peu à peu la moitié de la charge d'acide sulfurique (celle-ci étant de 1,5 0/0). On continue l'agitation tant qu'il y a élévation de température, puis on soutire l'acide à l'état de boue (sludge). On rajoute le reste de l'acide, on agite de nouveau et l'acide soutiré s'écoule cette fois, seulement

coloré. Il peut resservir pour la première partie du raffinage d'une charge suivante.

Après ce traitement, l'huile est jaune paille.

On la lave à l'eau qui est introduite par un tuyau perforé faisant le tour de la partie supérieure du bac. Cette eau pénètre à travers l'huile, s'empare de l'acide et s'échappe en courant continu par le fond de l'appareil. Lorsque l'acidité a disparu à peu près totalement, on introduit 1 0/0 d'une solution de soude à 15° B. et on agite. Après repos, on soutire et on dirige les huiles dans des bacs de repos où on peut les chauffer à l'aide de serpentina, pour les clarifier.

Beaucoup d'usines préfèrent filtrer sur de la sciure de bois ou de la poussière de coke, car le chauffage risque de colorer en jaune l'huile qui y est soumise.

Dans certaines usines, on lave à l'eau après le traitement à la soude; dans d'autres, on emploie comme alcali l'ammoniaque diluée.

Dans l'usine de la *Standard Company*, à Whitting, près de Chicago, on traite des huiles de Lima qui sont très sulfurées. On les désinfecte par deux procédés qui reposent tous deux sur le traitement à l'oxyde de cuivre et sont d'invention récente.

Dans le premier système, on distille l'huile brute sans réactif et les vapeurs sont dirigées dans des appareils contenant de l'oxyde de cuivre, puis condensées dans des tubes en fonte de très grande surface, plongés dans l'eau maintenue froide.

Le second procédé, qui tend à remplacer le précédent, consiste à distiller simplement l'huile d'après la méthode ordinaire. On redistille ensuite le distillat dans des stills contenant de l'oxyde de cuivre et munis d'agitateurs qui brassent énergiquement la masse.

Dans les deux procédés, il faut un grand excès d'oxyde de cuivre.

Quant au sulfure de cuivre formé, mêlé de goudron, il est égoutté à froid, puis séché dans des fours inclinés; le résidu est pilé et redevient pâteux; il est alors passé au filtre-pressé, puis calciné dans des fours, sur des tablettes en briques réfractaires, disposées en chicane et sur lesquelles il descend successivement.

Il n'est pas besoin d'une grande chaleur au foyer, car, dès que l'oxyde est assez chaud pour s'oxyder, la presque totalité de la chaleur est dégagée par la réaction.

Il se produit de grandes quantités d'acide sulfureux dans cette

opération et l'on s'occupe actuellement de l'employer en vue de la préparation de l'acide sulfurique.

Tous les produits formés dans le traitement du naphte sont utilisés.

C'est ainsi que les gaz du début de la distillation, non condensables, sont ramenés dans le foyer.

Les huiles lourdes servent au chauffage, si on n'en extrait pas les paraffines ou les huiles lubrifiantes.

Les goudrons sulfuriques sont étendus d'eau; on en retire le goudron, et l'eau acide sert à fabriquer du sulfate de fer pour engrais.

Le coke est utilisé comme engrais ou dans l'industrie électrique.

Nous ne citerons que pour mémoire le procédé qui consiste à régénérer la soude par calcination du savon alcalin formé dans l'épuration chimique de l'huile d'éclairage, ce qui fournit un carbonaté de sodium impur que l'on peut rendre caustique par les procédés habituels.

Le sulfate de sodium qui s'y accumule peu à peu finit par rendre son action imparfaite; aussi le procédé est abandonné.

On régénère également l'acide sulfurique en détruisant les dérivés sulfonés par la vapeur d'eau surchauffée et concentrant.

Le mode de traitement appliqué aux naphtes de Russie diffère essentiellement du traitement américain, en ce qu'il se pratique, non pas à feu nu, mais à l'aide de la vapeur surchauffée.

A Bakou, où se trouve concentrée, sur un très petit territoire, toute l'industrie du pétrole, le naphte est d'une constitution toute différente du naphte d'Amérique. Il ne contient pas de paraffines, mais, d'une façon à peu près constante, 40 0/0 d'huiles lampantes et 40 0/0 d'huiles lubrifiantes.

Alors que le naphte américain est constitué par des carbures gras bien définis, le naphte du Caucase est formé d'hydrures benzéniques à chaîne latérale et d'un peu de carbures aromatiques.

Cette constitution a été définitivement établie par les travaux des savants russes, tels que Beilstein, Aschan, Konovaloff, Markownikoff et Oglobine, mais il s'en faut que les *naphthènes* du pétrole russe soient complètement étudiés, et jusqu'ici on n'a réussi à en isoler que quelques termes.

La distillation à la vapeur d'eau s'impose à Bakou pour le traitement du naphte par ce fait que l'opération, si elle était effectuée uniquement à feu nu, dissocierait les produits à point d'ébullition

élevé et priverait les huiles lubrifiantes de leurs qualités essentielles.

Les coefficients du naphte généralement employé à Bakou, sont les suivants :

| | |
|-----------------------------|-------------|
| Densité | 0,868-0,885 |
| Point d'inflammabilité..... | 35-45° |
| Point de combustion | 45-57° |

Les premières portions recueillies et dont la densité varie de 0,718 à 0,760, constituent les gazolines ou benzènes inflammables à la température ordinaire et doivent être complètement éliminées du pétrole, car la loi russe interdit l'exportation de tout produit qui s'enflamme à moins de 28°. Les carbures légers qui se rencontrent dans le pétrole d'exportation américain, dont le point d'inflammabilité varie de 20 à 25°, n'existent donc pas dans le pétrole russe.

Du reste, le naphte de Bakou en contient d'assez faibles proportions.

Les portions de densité variant entre 0,760 et 0,860 sont réunies et donnent des produits de densité variant entre 0,812 et 0,835 et ayant un point d'inflammabilité situé de 28 à 58°, selon les qualités marchandes qu'on leur demande.

Mais les coefficients les plus habituels du pétrole russe sont pour la densité : 0,822 à 0,823, et pour l'inflammabilité : 28° (kérosène n° 1).

Après le kérosène, on recueille, à la distillation, l'huile solaire ($D=0,860$ à $0,875$), produit occupant une place intermédiaire entre le pétrole d'éclairage et les huiles lubrifiantes, et qui constitue 15 à 18 0/0 de la production.

Le point d'inflammabilité est situé au-dessus de 100° et ces huiles seraient très avantageuses pour l'éclairage s'il existait un système de lampe pratique pour les utiliser.

On les rajoute généralement au résidu final de la distillation des huiles et on utilise le mélange pour le chauffage des appareils.

Employés à faire du gaz d'éclairage, 100 kilogrammes de cette huile fournissent d'après Schibaëff, 2,100 pieds cubes d'un gaz dont le pouvoir éclairant est 3,5 fois supérieur à celui du gaz de houille.

Cela tient à la forte proportion de carbures aromatiques qui se forme dans la pyrogénéation du naphte de Bakou, bien supérieure à celle qu'on obtient par pyrogénéation des naphtes d'Amérique ou d'autres provenances.

Aussi a-t-on essayé de tirer parti de cette facilité de transformation pour la préparation industrielle du benzène et de l'anthracène.

L'auteur de cette note, à la suite d'un séjour à Bakou, a lui-même dirigé de longs essais dans les usines de la *Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de Saint-Denis*, essais dont le résumé a été fait dans la séance de la Société chimique, du 7 décembre 1892. Mais la baisse considérable qui s'est produite sur le benzène depuis le commencement de 1892, a singulièrement diminué l'intérêt qui s'attachait à la fabrication de ce produit marchand, à partir des résidus de la fabrication du pétrole russe et il ne semble pas jusqu'ici que l'industrie se décide, du moins actuellement, à aller chercher là les matières premières des couleurs artificielles, n'y trouvant plus autant d'avantages qu'avant 1892 (1).

Après l'huile solaire, distille l'huile lubrifiante dite *huile pour broches* ($D = 0,892-0,896^{\circ}$; $I = 153-163^{\circ}$; point de combustion $171-181^{\circ}$; viscosité $2''24-2''56$), puis l'huile n° 1, huile à machine ($D = 0,906-0,908^{\circ}$; $I = 170-175^{\circ}$; $C = 210-214^{\circ}$; viscosité $6''5$).

Enfin, les dernières portions recueillies, d'une densité de 0,911-0,912 constituent l'huile n° 0 à cylindres.

Le point d'inflammabilité est situé vers $205-207^{\circ}$; le point de combustion de 236 à 239° et la viscosité est de 9 à $11''$.

Il reste alors un goudron liquide dont les usages sont assez restreints, mais qui cependant sert au calfatage des navires, à la fabrication de briquettes de chauffage et à celle de graisses pour l'entretien des roues de wagons.

On voit que l'on peut partager le traitement du naphte à Bakou en deux séries principales d'opérations :

Celles qui fournissent les benzènes et le kérosène, et celles qui fournissent les huiles lubrifiantes.

Dans la plupart des usines, on extrait seulement le pétrole lampant. D'autres effectuent le traitement complet; d'autres enfin, ne traitent que le *mazout* résidu de l'extraction du kérosène, pour fabriquer les huiles lubrifiantes.

Le naphte de Bakou contient seulement de 33 à 40 0/0 de pétrole lampant : par un travail soigné on peut cependant en retirer jus-

(1) Le benzène 900/0, qui, jusqu'en 1891, valait environ 120 francs les 100 kilogrammes, ne vaut plus guère actuellement que 50 à 60 francs. Il doit se maintenir à ce taux s'il ne baisse pas encore.

Les essais dont il est question, faits en 1891, faisaient revenir le benzène 800/0, rendu à Saint-Denis, à 40 francs environ les 100 kilogrammes.

qu'à 44 0/0, mais le rendement moyen des usines de la mer Caspienne ne dépasse guère 38 0/0.

Les 60 0/0 restant après extraction du kérosène et qui constituent le *mazout*, fournissent à très peu près en huiles lubrifiantes :

| | |
|-----------------------------|---------|
| Huile pour broches | 12-13 % |
| Huile n° 1 à machines..... | 27-28 |
| Huile n° 0 à cylindres..... | 4-5 |

Le raffinage du pétrole et des huiles s'effectue à peu de chose près comme en Amérique : le naphte de Bakou contenant peu ou pas de soufre, il est inutile de lui appliquer des traitements spéciaux en vue de l'éliminer. La grande différence qui existe donc entre le procédé américain et le procédé russe, réside dans l'emploi à Bakou, de la vapeur surchauffée pour toute la série des opérations.

Le perfectionnement le plus important qui ait été apporté à la fabrication, est l'emploi, qui tend à se généraliser, des appareils à chargement continu.

Il y a plusieurs inconvénients au chargement par intermittence qu'on effectuait jusqu'ici.

En premier lieu, lors de la vidange de la cornue qui se fait toujours à température élevée, il se produit des allumages spontanés du *mazout* qui rendent cette opération dangereuse.

Le traitement est beaucoup plus long : on ne peut pas remplir les cornues car le naphte toujours humide bouillonne au début de la distillation, ce qui rend celle-ci difficile à mettre en route. Enfin les différences considérables de températures auxquelles on soumet les cornues, ne sont pas sans leur être nuisibles.

On a imaginé plusieurs systèmes. Dans tous, le principe est le même et nous n'exposerons dans ses grandes lignes que celui d'Int-kistch, un des plus récents.

Des chaudières de même capacité sont disposées en batteries ayant chacune leur chauffage et leur injection de vapeur particuliers.

Le naphte se trouve dans un vaste réservoir situé au-dessus de la première chaudière et est réchauffé par un serpentín dans lequel circule le trop plein de la dernière chaudière.

Le naphte réchauffé déjà comme il est dit, coule continuellement dans la première cornue dont la température est réglée de façon que seuls les produits les plus légers distillent depuis une densité α jusqu'à une densité β . Les produits les plus lourds passent par le trop plein C dans la deuxième cornue, dont la température

est réglée de façon à distiller les produits possédant une densité β et γ . De la deuxième, le trop plein passe dans la troisième d'où distillent les produits de densité γ jusqu'à la densité δ et ainsi de suite jusqu'à la dernière cornue d'où sortent les produits de densité ω .

α , β , γ , δ , ω étant des densités de plus en plus élevées, on voit que dans chaque appareil le produit a augmenté de densité et s'est concentré jusqu'au dernier d'où il s'écoule régulièrement pour aller réchauffer par le conduit (K) le naphte qui va entrer en distillation.

L'appareil se règle très bien et donne d'excellents résultats.

Le système de distillation usité en France diffère des précédents.

On fractionne généralement de premier jet à feu nu :

1° Jusqu'à 0,725 (15 0/0 du naphte chargé) ;

2° De 0,725 à 0,740 ;

3° De 0,740 à 0,810 ;

3° Au-dessus de 0,810.

Ces quatre catégories représentent environ 85 0/0 du pétrole employé. Il reste 15 0/0 de goudron qu'on traite dans des cornues nommées black-pots où on chauffe rapidement et violemment de façon à *cracker* les hydrocarbures.

Cette opération fournit des carbures plus légers, des gaz et du coke, et l'on peut obtenir de la sorte 75 0/0 environ de produits utilisables, tandis que la perte en gaz et en coke est de 25 0/0.

Les produits obtenus sont soumis à de nouvelles rectifications dans des appareils à plateaux permettant d'éliminer les têtes et les queues et de recueillir le cœur de l'huile de densité 0,786, lequel constitue les produits supérieurs connus dans le commerce sous les noms d'oriflamme, luciline, saxoléine, stella, etc., produits qui ne peuvent, on le voit, être obtenus qu'au détriment des huiles d'éclairage ordinaires préparées en mélangeant les plus légers aux huiles lourdes de façon que la densité soit d'environ 0,800.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Sur la densité critique; Ph. A. GUYE [*Arch. Sc. phys. et nat. de Genève* (3), t. 31, p. 176]. — La densité critique observée est à la densité critique calculée dans l'hypothèse d'un gaz parfait comme 3,85 est à 1; pour la série la mieux étudiée on trouve 3,76 : 1. (Expérience de Young et Thomas).

L'auteur fait remarquer qu'en tenant compte d'une correction introduite par MM. O. E. Meyer et Heilborn dans l'équation fondamentale des fluides de M. Van der Waals, ce rapport doit être compris entre 3,77 et 3,84; il est donc en parfait accord avec l'expérience.

PH. G.

Force électromotrice minimum nécessaire à l'électrolyse des sels alcalins dissous; C. NOURRISSON [*Arch. Sc. phys. et nat. de Genève* (3), t. 31, p. 181]. — Après une étude des travaux antérieurs de MM. Berthelot et Le Blanc, l'auteur fait le calcul au moyen des données thermo-chimiques de la force électromotrice nécessaire à l'électrolyse d'un sel alcalin et il trouve que cette force électromotrice est une constante, d'une part pour les oxyels, d'autre part, pour les sels haloïdes dérivant d'un même acide.

D'accord avec cette conclusion théorique, l'auteur a trouvé les valeurs suivantes de la force électromotrice exprimée en volts :

| | CHLORURES. | BROMURES. | IODURES. | SULFATES. | NITRATES. | CHLORATES. |
|------------------------|------------|-----------|----------|-----------|-----------|------------|
| K..... | 1.97 | 1.76 | 1.45 | 2.40 | 2.32 | 2.45 |
| Na..... | 2.1 | 1.71 | 1.19 | 2.40 | 2.36 | 2.42 |
| Li..... | 2.01 | » | » | 2.43 | 2.45 | » |
| Ca..... | 1.95 | 1.71 | 1.16 | » | 2.28 | » |
| Ba..... | 1.94 | 1.72 | 1.17 | » | 2.37 | 2.48 |
| AzH ³ | 1.83 | 1.46 | » | 2.29 | » | » |
| Calculé..... | 2.02 | 1.76 | 1.16 | 2.15 | 2.07 | 2.07 |

Un extrait de ce travail a paru dans les *Comptes rendus*.

PB. G.

Polymérisation moléculaire des liquides; Ph. A. GUYE [*Arch. Sc. phys. et nat. de Genève* (3), t. 31, p. 39 et 164, 1894]. — L'auteur montre qu'un certain nombre de propriétés des liquides sont

caractéristiques de l'état de polymérisation signalé récemment par MM. Ramsay et Shields chez plusieurs liquides. Ces propriétés, qui permettent donc de constater, dans certains cas, l'état de polymérisation, peuvent se résumer comme suit :

1° Les corps polymérisés à l'état critique le sont encore à l'état liquide ;

2° Lorsque la méthode du diamètre de MM. Cailletet et Mathias conduit à un diamètre incurvé, le liquide est polymérisé, et plus polymérisé que la vapeur ;

3° Lorsque la chaleur latente de vaporisation d'un liquide en fonction de la température passe par un maximum, le liquide est plus ou moins polymérisé et se dépolymérise en passant à l'état de vapeur ;

4° Les courbes de tension de vapeur, en fonction de la température, relatives aux corps à molécules liquides simples ne se coupent généralement pas entre elles ; lorsque la courbe d'un liquide coupe celles des corps à molécules simples, ce liquide est polymérisé et se dépolymérise sous l'action de la chaleur ;

5° Lorsque la valeur de f dans l'équation

$$\text{Log } p_c - \log p = f \frac{T_c}{T} - f$$

dépasse 3,2, le liquide contient des molécules polymérisées.

L'auteur insiste ensuite sur la nécessité de reprendre la détermination des divers coefficients atomiques en n'utilisant que les données relatives aux corps à molécules simples ? de même aussi, dans la mesure des pouvoirs rotatoires, les liquides actifs formés de molécules simples peuvent seuls fournir des données utiles pour l'étude de la dissymétrie moléculaire.

PH. G.

Sur le fluochlorobromométhane ; F. SWARTS (*Bull. de l'Acad. de Belgique*, 3^e série, t. 26, p. 102). — L'auteur fait agir son mélange fluorant (brome et fluorure d'antimoine) sur le dibromochlorométhane. On chauffe le mélange pendant douze heures à 60°. Après refroidissement, on sépare le liquide des cristaux de bromure d'antimoine, on le lave au bisulfite en ayant soin de refroidir, on décante, on dessèche sur CaCl_2 et on rectifie plusieurs fois. Le liquide bout à 38° ; il est incolore, très mobile, ne se solidifie pas à -65°, possède une odeur chloroformique agréable. Densité à 16° = 1,9058. N'attaque pas le verre à la température ordinaire, mais bien au rouge ; l'acide nitrique est sans action ; KOH le décompose.

M. D.

Sur l'isomérisie des acides nitrobenzoïques ; OCHSNER DE CONINCK (*C. R.*, 1894, t. 118, p. 471 et 538). — Solubilités dans 10 centimètres cubes de dissolvant :

| | Ortho. | Méta. | Para. |
|-------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Eau à + 20°..... | 0,068 ^{gr} | 0,031 ^{gr} | 0,004 ^{gr} |
| Éther à + 11°..... | 2,16 | 2,51 | 0,22 |
| Benzène à + 11°..... | 0,029 | 0,079 | 0,0017 |
| Ligroïne légère à 11°..... | traces | 0,0013 | 0 |
| Sulfure de carbone à 10°..... | 0,001 | 0,01 | 0,0007 |
| Chloroforme à 11°..... | 0,045 | 0,56 | 0,0066 |
| Alcool méthylique à 10°..... | 4,27 | 4,76 | 0,16 |
| Alcool éthylique à 10°..... | 2,8 | 3,30 | 0,09 |

L'auteur donne également les solubilités dans les acides acétique, chlorhydrique étendus et dans l'acétone.

P. A.

Action de la chaleur sur la dypnone ; M. DELACRE (*Bull. de l'Acad. de Belgique*, 3^e série, t. 26, p. 534). — L'auteur a isolé, par l'action des agents déshydratants sur l'acétophénone, la dypnone

$\text{C}^6\text{H}_5 > \text{C} = \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}^6\text{H}_5$, et part de ce produit pour étudier la formation de la chaîne benzénique. La présente note est relative à un corps cristallisé $\text{C}^{16}\text{H}^{12}$ décrit peu avant par MM. Dengler et Engler et obtenu par eux en faisant agir la chaleur sur l'acétophénone en tube scellé. L'auteur le prépare par l'action de la chaleur sur la dypnone ; dans une série d'expériences qu'il mentionne, on remarque que, à mesure que la durée de chauffe se prolonge, le produit cristallisé formé primitivement diminue et le triphénylbenzène augmente ; on serait tenté d'admettre que les hydrocarbures volatils et non saturés qui se forment en même temps, ainsi que le produit cristallisé, interviennent dans la formation de la chaîne benzénique $\text{C}^{16}\text{H}^{12}\text{O} + \text{C}^8\text{H}^8 = \text{C}^{24}\text{H}^{20} + \text{H}^2\text{O}$. Le produit, cristallisé en grandes lamelles $\text{C}^{16}\text{H}^{12}\text{O}$ fusibles à 110°, se transforme spontanément à l'air en présence d'alcool en une poudre insoluble, fusible vers 250°, $\text{C}^{16}\text{H}^{12}\text{O}^2$.

M. D.

Action du zinc-éthyle sur le benzile ; M. DELACRE (*Bull. de l'Acad. de Belgique*, 3^e série, t. 26, p. 268). — Cet agent d'hydrogénation se comporte comme les autres et donne de la benzoïne ; l'auteur le prouve par toutes les réactions de ce corps, et aussi par les propriétés de l'hydrazone, identique à celle de la benzoïne ordinaire ; ce corps fond à 218°.

M. D.

Nouvelle synthèse graduelle du benzène; M. DELACRE (*Bull. de l'Acad. de Belgique*, 3^e série, t. 27, p. 36). — L'auteur, poursuivant ses recherches antérieures (même recueil, t. 22, p. 470), décrit une dynopinacoline $C^{32}H^{26}O$, obtenue par fusion ménagée de la dynopinacone et cristallisation dans l'acide acétique suivie de lévignations. Cristaux soyeux fusibles à 178°, peu solubles à froid dans les dissolvants ordinaires. L'action de l'eau à 200° les transforme en dynopinacoline β . PCl_3 , dans certaines conditions, déshydrate le produit avec formation d'un hydrocarbure fusible à 151-152°

Alcool dynopinacolique γ $C^{32}H^{28}O$. — S'obtient par l'action du zinc-éthyle à 110°; il se forme en même temps du triphénylbenzène 1.3.5. Il fond à 128-129° et se présente en cristaux tricliniques, tandis que l'alcool α appartient au système rhombique.

Dynopinacolène γ $C^{32}H^{26}$. — S'obtient par l'action ménagée du chlorure d'acétyle sur l'alcool précédent; il fond à 81-82° et cristallise de l'alcool en belles aiguilles incolores; l'action d'un excès de chlorure acide donne du triphénylbenzène 1.3.5, de même que la fusion de l'alcool. Le triphénylbenzène obtenu par ces différents procédés a été soumis à un examen cristallographique.

L'auteur résume comme suit les chemins parcourus tant dans ce mémoire que dans le précédent :

| | | |
|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | Acétophénone | |
| | Dynpnone | |
| | Dynopinacone | |
| Dynopinacoline α | | Dynopinacoline γ |
| Dynopinalcool α | | Dynopinalcool γ |
| Dynopinacolène α | | Dynopinacolène γ |
| | Triphénylbenzène 1.3.5. | M. D. |

Le lac d'Annecy; L. DUPARC [*Arch. Sc. phys. et nat. de Genève* (3), 31, p. 68 et 191]. — Monographie renfermant un grand nombre d'analyses des eaux du lac d'Annecy et des sources, ruisseaux et torrents qui alimentent ce bassin.

Échanges des gaz respiratoires chez l'homme pendant l'exercice musculaire; W. MARCET [*Arch. Sc. phys. et nat. de Genève* (3), 31, p. 21]. — Ce travail, dont les résultats intéressent plutôt la physiologie renferme un grand nombre d'analyses de l'air expiré avant, pendant et après l'exercice musculaire. PH. G.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU VENDREDI 27 AVRIL 1894.

Présidence de M. SCHEURER-KESTNER, président.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidents :

M. BUCHET, directeur de la Pharmacie centrale de France, rue de Jouy ;

M. CORNETTE, pharmacien, 157, rue Nationale.

Sont nommés membres non résidents :

M. H. BARBIER, docteur ès sciences, à Fontaines-sur-Saône ;

M. MOUREU, pharmacien à Biarritz ;

M. Abelardo POMPEU DO AMARAL, 15, boulevard du Pont-d'Arve, à Genève ;

M^{lle} Ida WELT, 4, rue du Mont-de-Sion, à Genève ;

M. HÉROULT, directeur technique de la Société électro-métallurgique, à la Praz, près Modane (Savoie).

Est proposé pour être membre résident :

M. le D^r Paul REGNARD, professeur à l'Institut agronomique, directeur adjoint du laboratoire de physiologie à la Sorbonne, présenté par MM. LAUTH et SCHEURER-KESTNER ;

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. LAMY, licencié ès sciences physiques, pharmacien de 1^{re} classe, pharmacien de la marine, hôpital militaire, à Brest, présenté par MM. FERNBACH et BÉHAL ;

M. Georges LAMBIOTTE, directeur des usines de Prémery et Demeurs (Nièvre), présenté par MM. SCHEURER-KESTNER et BÉHAL ;

M. LEDERLIN, directeur de la blanchisserie de Thaon (Vosges), présenté par MM. SCHEURER-KESTNER et LAUTH ;

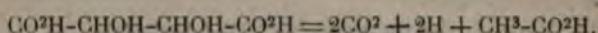
M. PETRI, administrateur des mines de Bouxwiller (Basse-Alsace), présenté par MM. SCHEURER-KESTNER et FRIEDEL.

M. DORANGE, Société des Savonneries Serpette (Nantes), a déposé un pli cacheté à la date du 18 avril.

M. NÆGELI, 21, rue Valette, a déposé un pli cacheté à la date du 27 avril.

M. BÉCHAMP a fait fermenter l'acide malique $C^4H^6O^5$ à l'état de malate de chaux pur, comme il avait fait fermenter l'acide succinique $C^4H^6O^4$, avec de la craie de Sens et un peu de viande lavée délayée dans l'eau. Il se dégagait de l'hydrogène avec l'acide carbonique dès le début du phénomène, et à la fin il se trouva qu'il s'était formé de l'acide acétique, de l'acide propionique et de l'acide butyrique. L'acide propionique, qui produit l'acide succinique, témoigne que ce dernier acide est un produit intermédiaire de la réaction ; quant à l'acide butyrique, il est certainement un terme de la complication finale du phénomène, ce qui paraît évident par l'étude de la fermentation de l'acide tartrique $C^4H^6O^6$.

Le tartrate de chaux pur, dans les mêmes conditions, dégage de l'hydrogène avec l'acide carbonique dès le début de la fermentation. Si l'on arrête l'opération tandis qu'il y a encore une grande quantité de tartrate non détruit, on trouve qu'il ne s'est formé que de l'acide acétique et seulement une trace d'acide butyrique ; l'équation suivante exprime exactement cette phase du phénomène :



Dans une autre expérience qui a duré huit mois, tout le tartrate étant détruit, il y avait pour 235 grammes d'acétate de soude cristallisé, 24 grammes d'acide butyrique sans acide propionique. L'acide butyrique est donc un produit de la complication du mélange fermentant.

Si, au lieu de tartrate de chaux pur, on prépare le tartrate impur avec du tartre rouge, on trouve à la fin, avec beaucoup d'acide acétique, de l'acide propionique, de l'acide butyrique et même un peu d'acide caproïque.

M. BÉHAL expose, au nom de M. CHOAY et au sien, les recherches qu'ils ont faites pour arriver à la connaissance de la composition de la créosote.

On sépare les monophénols des éthers des diphénols en déméthylant ceux-ci. Les monophénols sont volatils avec la vapeur d'eau, les diphénols ne le sont pas.

Les monophénols sont d'abord fractionnés au tube Le Bel à cinq boules, environ 20 fractionnements. Puis chaque portion présentant un point fixe est transformée en benzoate. Celui-ci est fractionné à son tour. La portion principale de ce benzoate est saponifiée, le phénol est rectifié, puis transformé de nouveau en benzoate qui est enfin rectifié.

Au moyen des dérivés qu'ils ont présentés dans la dernière séance, ils identifient le produit obtenu avec un benzoate connu. Si le procédé au benzoate ne marche pas, le phénol mis en liberté est transformé soit en dérivé nitré, soit en dérivé bromé.

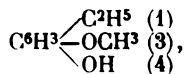
On a pu ainsi caractériser dans la créosote de bois le phénol, l'o.-crésylol, le m.-crésylol, le p.-crésylol, l'o.-éthylphénol, le métaxylnol 1.3.4 et le métaxylénol 1.3.5.

Les monophénols contenus dans la créosote présentent encore un certain nombre de points fixes correspondant à des phénols dont l'identification n'a pas été faite.

Les monoéthers des diphénols sont séparés à l'état de sels strontianiques. La combinaison, lavée à l'alcool, est ensuite décomposée par HCl. Les phénols sont rectifiés au tube Le Bel. On a ensuite transformé les portions présentant un point fixe en carbonates.

On a pu ainsi caractériser le gaïacol, le créosol et un nouvel éther de diphénol, l'homocréosol; le carbonate de créosol fond à 143°; le carbonate d'homocréosol, très peu soluble dans l'éther, fond à 108°,5.

M. BÉHAL a déterminé la constitution de l'homocréosol



c'est un éthylgayacol; méthylé, il se transforme par oxydation en acide vératrique.

L'oxydation du dérivé acétylé a donné un corps à odeur de vanille très nette, quoiqu'on n'ait pas eu assez de rendement pour l'isoler.

Ces deux réactions qui, du reste, seront complétées, sont néanmoins suffisantes pour faire considérer l'homocréosol comme un éthylgayacol.

M. FREUNDLER répond à une critique de M. OSTWALD ayant trait aux mesures cryoscopiques qu'il a effectuées sur les éthers tartriques. Ces mesures ont été répétées, soit sur les mêmes corps soumis à une purification soignée, soit sur d'autres renfermant des radicaux aromatiques, les résultats ont été absolument les mêmes que précédemment. La relation que M. Freundler a signalée entre les anomalies cryoscopiques et les variations de $(\alpha)_D$ a été constatée dans d'autres cas par M. Guye et M. Sule. Elle semble donc bien être générale.

M. FRIEDEL présente, au nom de M. MOUREU, un livre ayant pour titre : *Étude théorique sur les composés pyridiques et hydroypyridiques*. L'auteur a synthétisé d'une façon complète les réactions générales des bases pyridiques et hydroypyridiques, puis il y a joint les alcaloïdes qui se rattachent à ces noyaux : cicutine, cocaïne, atropine, nicotine, etc., en développant l'étude des travaux les plus récents sur ces différents corps.

M. GENVRESSE expose qu'il a obtenu les sulfones du diphenylméthane, du bromure de benzyldène, du triphenylméthane, du triphenylcarbinol, du triphenylméthane hexanitré, du triphenylcarbinol hexanitré, de la pararosaniline et de la leucobase de cette dernière, et simultanément avec MM. Coehl et Eberhard, mais d'une autre manière, les sulfones de l'éthylbenzène et de l'isopropylbenzène.

L'éther acétique de la sulfone de la pararosaniline teint en vert pâle le coton et la laine non apprêtés, il teint également la soie.

M. A. COMBES répond en quelques mots à la dernière note de M. Bouveault et cite les textes qui sont d'accord avec les opinions qu'il a émises précédemment et qu'il maintient. En terminant il examine les formules du camphre, de l'essence de térébenthine et de l'acide camphorique de M. Bouveault et donne les raisons qui lui font penser qu'elles ne sont suffisantes, ni au point de vue stéréochimique, ni au point de vue chimique.

M. THOMAS fait une communication sur les dérivés aminofumariques et leur rapport avec les dérivés ammoniacaux de l'éther oxalacétique.

La Société a reçu :

Le *Recueil des travaux chimiques* du D^r Domingos Freire ;

Une note sur un nouveau système de filtration à chaud des bouillons pour la culture des micro-organismes du D^r Domingos Freire ;

*Proceedings of the American Academy of arts and sciences ;
La Revue médico-pharmaceutique de Constantinople.*

La Société a reçu de *Smithsonian Institution* une circulaire au sujet des prix HODGKINS. Ces prix, tous relatifs à la nature ou aux propriétés de l'air, comprennent un prix de 50,000 francs, un de 10,000 et un de 5,000.

Pour les renseignements, s'adresser à M. S. P. Langley, secretary of the Smithsonian Institution, Washington. U. S. A.

M. GAUTIER présente une note de M. BARTHE, sur le dosage de l'acide salicylique.

M. BÉHAL présente une note de M. CAZENEUVE, sur des laques bleues dérivées de la dibromogallanilide et sur quelques réactions bleues des polyphénols en présence des alcalis.

SÉANCE INDUSTRIELLE DU MERCREDI 2 MAI 1894.

Presidence de M. ENGEL, vice-président.

Est nommé membre résident :

M. le Dr Paul REGNARD, professeur à l'Institut agronomique, directeur adjoint du laboratoire de physiologie à la Sorbonne.

Sont nommés membres non résidents :

M. Georges LAMBIOTTE, directeur des usines de Prémery et Demeurs (Nièvre);

M. LAMY, licencié ès sciences physiques, pharmacien de la marine à l'hôpital maritime de Brest;

M. LEDERLIN, directeur de la blanchisserie de Thaon (Vosges);

M. PÉTRI, administrateur des mines de Bouxviller (Basse-Alsace).

M. HANRIOT fait au nom de M. L. BEDOUT une communication sur un nouveau compteur à liquides. Cet appareil se compose essentiellement d'une balance sur l'un des plateaux de laquelle est fixée une cuve basculant dès que l'équilibre est atteint. Un dispositif spécial empêche l'arrivée du liquide pendant que se fait la bascule. Le liquide qui traverse l'appareil est ainsi divisé en un certain nombre de fractions de même poids dont le nombre total est donné par un cadran enregistreur.

On peut transformer ce compteur en poids en un compteur en volumes en remplaçant la tare fixe par un vase de capacité connue et traversé par le liquide à son entrée dans l'appareil. La tare est donc représentée à chaque moment par un volume déterminé du liquide à mesurer, et les indications de l'appareil représentent les volumes du liquide, abstraction faite de sa densité.

Enfin si le même liquide traverse successivement un compteur à volumes et un compteur à poids, on aura les éléments nécessaires pour calculer la densité moyenne du liquide qui a traversé l'appareil, quelles que soient les variations de cette densité.

Cet appareil qui a fonctionné pendant plusieurs mois dans une distillerie importante des Deux-Sèvres permet de prévenir toute fraude sur la qualité ou la quantité des liquides dont il fournit une mesure exacte.

M. L. VIROLLEAUD donne une méthode pour le blanchiment par le permanganate des suifs résidus de la boucherie.

Cette méthode consiste à traiter les graisses vertes en question par du permanganate de potasse à 1 0/0 de leur poids en solution acide à l'acide sulfurique. On chauffe les graisses à 110° environ, on y ajoute la solution acide de permanganate en remuant, on maintient la température vers 40° et on laisse déposer le tout pendant vingt-quatre heures environ. On tire alors le suif qui est blanchi et a perdu sa mauvaise odeur.

La bibliothèque a reçu :

La Revue universelle des mines, de la métallurgie, des travaux publics, des sciences et des arts appliqués à l'industrie.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

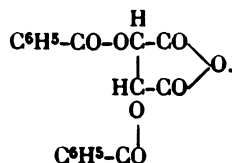
N° 87. — Sur quelques éthers tartriques à radicaux aromatiques; par M. FREUNDLER.

Dans le but de compléter mes recherches sur la variation du pouvoir rotatoire dans la série des éthers tartriques, j'ai préparé un certain nombre de dérivés dans lesquels les radicaux acides substitués appartiennent à la série aromatique. J'ai étudié plus particulièrement les éthers méthyliques, éthyliques et propyliques

des acides dibenzoyltartrique, diphenylacétyltartrique et di-p.-toluyltartrique, ainsi que les anhydrides correspondants.

Les anhydrides se préparent en chauffant l'acide tartrique sec et pulvérisé avec trois fois son poids de chlorure d'acide. Ils ne peuvent être purifiés que quand ils sont solides, car ils se décomposent à la distillation.

L'anhydride dibenzoyltartrique



a été obtenu par M. Pictet en aiguilles fusibles à 174°. Il se dissout dans l'eau chaude en se transformant en *acide dibenzoyltartrique* monohydraté, fusible à 130°.

L'anhydride diphenylacétyltartrique cristallise en belles tables clinorhombiques fusibles à 117°,5. Il se prépare, comme le précédent, au moyen du chlorure de phenylacétyle.

Combustion : substance employée, 0^{gr},3925.

| | Trouvé. | Calculé
pour C ²⁰ H ¹⁶ O ⁷ . |
|-------------|---------|--|
| C 0/0 | 65.27 | 65.22 |
| H 0/0 | 4.66 | 4.35 |

L'acide fond à 95-96°.

L'anhydride diphenylpropionyltartrique n'a pu être obtenu à l'état de pureté, non plus que *l'anhydride di-p.-toluyltartrique*, qui est toujours mélangé d'un peu d'acide, comme le montrent les chiffres obtenus à l'analyse.

Combustion : substance employée, I 0^{gr},1471 ; II 0^{gr},2656.

| | Trouvé | | Calculé
pour C ²⁰ H ¹⁶ O ⁷ . |
|-------------|--------|-------|--|
| | I. | II. | |
| C 0/0 | 61.80 | 62.31 | 65.22 |
| H 0/0 | 3.80 | 4.56 | 4.35 |

Le pouvoir rotatoire du premier a été calculé approximativement.

J'ai obtenu avec une solution acétonique à 3 0/0 environ, pour (α)_D, le chiffre + 38°,20'.

L'anhydride dicinnamyltartrique cristallise de ses solutions benzénique ou chloroformique en fines aiguilles soyeuses fusibles à 147-148° en brunissant légèrement.

Combustion : substance employée, I 0^{gr},1457; II 0^{gr},1593.

| | Trouvé | | Calculé
pour C ¹² H ¹⁰ O ⁷ . |
|------------|--------|-------|--|
| | I. | II. | |
| C 0/0..... | 67.12 | 67.34 | 67.35 |
| H 0/0..... | 3.89 | 4.25 | 4.08 |

Tous ces anhydrides sont dextrogyres en solution, sauf dans l'alcool, dans lequel ils se transforment en acide en présentant le phénomène de multirotation. Ils sont peu solubles dans le benzène, le sulfure de carbone, assez solubles dans l'acétone et le chloroforme.

Dans le tableau suivant sont inscrits les pouvoirs rotatoires de ces anhydrides en solution acétonique (pour une concentration d'environ 5 0/0).

Anhydrides.

| DIPHÉNOYL-TARTRIQUE. | DIPHÉNYLACÉTYL-TARTRIQUE. | DIPHÉNYLPROPIONYL-TARTRIQUE. | DICINNAMYL-TARTRIQUE. |
|-------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| (α) _D = + 142°9 | (α) _D = + 60°8 | (α) _D = + 38°3 | (α) _D = + 203°2 |

Les trois premiers forment une série homologue qui obéit bien à la loi de Guye. En remplaçant le radical acide, benzoyle par des masses de plus en plus lourdes, le pouvoir devient de moins en moins dextrogyre. Quant au signe du pouvoir, j'ai déjà insisté sur le fait qu'en raison de la fermeture de la chaîne anhydrique, il existait une tension assez considérable qui pouvait jouer le rôle de masses considérables. Je me propose de vérifier plus tard ce point en remplaçant les radicaux acides par celui d'un acide bibasique tel que l'acide malonique ou succinique, de façon à équilibrer l'une par l'autre deux chaînes fermées.

Je rappellerai aussi que lorsqu'on rompt la chaîne, par hydratation ou éthérification, le pouvoir passe immédiatement à gauche, conformément aux lois de Guye.

Reste l'anhydride dicinnamyltartrique, qui semble faire tout à fait exception par son pouvoir élevé. Mais il faut aussi tenir compte de la double liaison qui a pour effet de rendre la chaîne moins mobile et de raccourcir le bras de levier du groupe C⁶H⁵. Ces deux actions peuvent parfaitement suffire à causer cette élévation du pouvoir rotatoire à droite. Il sera malheureusement difficile d'étudier l'influence de la double liaison, car il y a fort peu de chlorures

d'acides non saturés qui ne fixent pas immédiatement l'acide chlorhydrique.

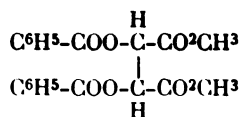
Les éthers correspondant à ces anhydrides se préparent de deux façons différentes, suivant la nature du radical acide. Les dibenzoyltartrates et di-*p*-toluyltartrates, qui renferment un radical acide aromatique vrai, ne s'obtiennent que très difficilement par l'action des chlorures sur les tartrates neutres dialcoylés. Il est bien plus facile de les préparer en saturant d'acide chlorhydrique sec une solution alcoolique maintenue froide d'anhydride ou d'acide dibenzoyltartrique ou di-*p*-toluyltartrique.

Les autres éthers, diphenylacétyltartrates, dicinnamyltartrates, etc., ne peuvent s'obtenir ainsi, car l'acide chlorhydrique scinde complètement les radicaux acides qui s'éthérifient pour leur propre compte. Ils s'obtiennent, au contraire, à l'état de pureté en chauffant les tartrates avec les chlorures d'acides, comme je l'ai indiqué à propos des dérivés à radicaux gras.

Ces éthers n'ont aucune propriété particulière, sauf qu'ils ne peuvent être distillés sans décomposition.

Quelques dibenzoyltartrates ont été étudiés par M. Pictet.

Le dibenzoyltartrate de méthyle

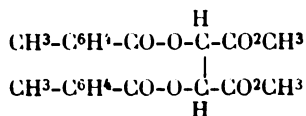


fond à 132° et cristallise par évaporation d'une solution étherée en prismes clinorhombiques présentant les faces *m*, *p*, *u*¹, et quelquefois une facette hémiedrique sur l'angle *e*. Il est soluble dans l'acétone, le chloroforme et l'éther, fort peu soluble dans les autres dissolvants.

Le dibenzoyltartrate d'éthyle a été obtenu en cristaux fusibles à 56-58° par MM. Guye et Fayollat.

Les *dibenzoyltartrates de propyle et d'isobutyle*, préparés par M. Pictet, sont des liquides assez visqueux, plus ou moins purs, qui renferment presque toujours une certaine quantité de dérivé monobenzoylé.

*Le di-*p*-toluyltartrate de méthyle*



cristallise en prismes monocliniques aciculaires, fusibles à 85°. Il n'est guère plus soluble que le dibenzoyltartrate.

Combustion : substance employée, 0^{gr},2335.

| | Trouvé. | Calculé
pour C ¹² H ¹² O ⁸ . |
|-------------|---------|--|
| C 0/0 | 63.44 | 63.76 |
| H 0/0 | 5.42 | 5.31 |

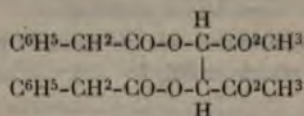
Le *di-p.-toluyltartrate d'éthyle* forme de beaux prismes clinorhombiques qui fondent à 92-93°.

Combustion : substance employée, 0^{gr},2565.

| | Trouvé. | Calculé
pour C ¹² H ¹² O ⁸ . |
|-------------|---------|--|
| C 0/0 | 65.02 | 65.16 |
| H 0/0 | 5.72 | 5.88 |

Les diphenylacétyltartrates sont des liquides très visqueux, très réfringents, assez difficiles à purifier complètement.

Le *diphenylacétyltartrate de méthyle*



possède une densité 1,223 à 17°; son pouvoir rotatoire est $(\alpha)_D = +14^\circ,5$ à 18°.

Combustion : substance employée, 0^{gr},2580.

| | Trouvé. | Calculé
pour C ¹² H ¹² O ⁸ . |
|-------------|---------|--|
| C 0/0 | 63.13 | 63.76 |
| H 0/0 | 5.92 | 5.31 |

Le *diphenylacétyltartrate d'éthyle* a pour densité 1,174 à 17° et pour pouvoir rotatoire $(\alpha)_D = +15^\circ,3$.

Combustion : substance employée, 0^{gr},2101.

| | Trouvé. | Calculé
pour C ¹² H ¹² O ⁸ . |
|-------------|---------|--|
| C 0/0 | 64.98 | 65.16 |
| H 0/0 | 5.95 | 5.88 |

Le *diphenylacétyltartrate de propyle* a une densité de 1,143 à 18°. Son pouvoir rotatoire à 19° est $(\alpha)_D = +20^\circ,9$.

Combustion : substance employée, I 0^{gr},2254 ; II 0^{gr},2102.

| | Trouvé | | Calculé
pour C ¹² H ¹² O ⁸ . |
|-------------|--------|-------|--|
| | I. | II. | |
| C 0/0 | 66.08 | 66.53 | 66.38 |
| H 0/0 | " | 6.27 | 6.38 |

Pour pouvoir comparer ces éthers entre eux, j'ai mesuré les déviations polarimétriques données par leurs solutions alcooliques. Je réunis les chiffres ainsi obtenus dans le tableau suivant. La concentration moyenne était de 1 0/0.

| | DIBENZOYL-TARTRATE. | DIPHÉNYLTOLUYL-TARTRATE. | DIPHÉNYLACÉTYL-TARTRATE. |
|-----------------|----------------------|--------------------------|--------------------------|
| Méthyle | $(\alpha)_D = -96.6$ | $(\alpha)_D = -108.9$ | $(\alpha)_D = +19.7$ |
| Éthyle | - 68,4 | - 89,4 | + 30,3 |
| Propyle | " | " | + 35,3 |
| Isobutyle | - 43,9 | " | " |

On voit que les dibenzoyltartrates et di-p.-toluyltartrates obéissent bien aux règles posées par M. Guye. Si, en effet, on remplace dans le diacétyltartrate d'éthyle ($\text{OCOCH}^3=59$. $\text{CO}^3\text{C}^2\text{H}^5=73$), qui est dextrogyre, le radical acétyle par le radical benzoyle beaucoup plus lourd ($\text{OCOC}^6\text{H}^5=121$), on doit constater un changement de signe. En effet, le dibenzoyltartrate est bien lévogyre. En substituant ensuite au benzoyle une masse p.-toluyle encore plus lourde, la variation doit s'accroître dans le même sens, et c'est ce qui a lieu.

La variation de $(\alpha)_D$ se fait encore normalement dans chaque série ; lorsqu'on passe du terme méthylique à l'éthylique et au propylique, le pouvoir devient en effet ou moins lévogyre ou plus dextrogyre.

On devrait s'attendre, en remplaçant le radical p.-toluyle par l'isomère phénylacétyle, à trouver un pouvoir de même signe, et même, si l'on tient compte du fait que la masse la plus lourde C^6H^5 est la plus éloignée dans le phénylacétyle et possède par conséquent un moment plus considérable, on devrait constater une augmentation du pouvoir à gauche. Tout au contraire, les diphénylacétyltartrates sont dextrogyres.

M. Guye a déjà signalé un certain nombre de faits analogues ; comme il les publiera prochainement, je ne veux pas anticiper sur sa communication en exposant l'explication qu'il en donne. Je dirai simplement qu'en raison de la courbure de la chaîne, il admet que le centre de gravité, qui coïncide à peu près avec celui du groupe C^6H^5 , se trouve passer de l'autre côté d'un des plans primitifs de symétrie du carbone, tandis que, dans les dibenzoyltartrates, cela n'a pas lieu. Mais, pour ce faire, il faut que la liaison soit immobilisée.

Or, ces anomalies ne se présentent pas dans le cas des anhydrides. On remarquera que, dans ceux-ci, la liaison qui joint les

deux carbones asymétriques est immobilisée par suite de la liaison anhydridique. De plus, les radicaux acides ne se trouvent pas vis-à-vis, puisque l'éther dérive de l'acide tartrique droit. On peut donc admettre que si les radicaux sont encore relativement libres dans le cas des anhydrides, ils ne le sont plus quand les carboxyles sont saturés par des groupes CH_3 , C^2H_5 , etc.

C'est, je crois, la conséquence assez nette qu'on peut tirer des chiffres du tableau précédent. J'ai déjà montré que, dans le cas de certains éthers tartriques à radicaux gras secondaires, la liaison ne peut plus être considérée comme absolument mobile. Les dérivés chlorés du glycol ont, du reste, déjà fourni à M. Le Bel l'occasion de faire des remarques analogues.

Il me reste à parler de l'action des dissolvants sur le pouvoir des éthers aromatiques. Cette action est analogue à celle que j'ai constatée sur les éthers gras, mais elle est plus uniforme.

Le diphénylacétyltartrate d'éthyle m'a donné les chiffres suivants pour une concentration de 5 0/0 environ :

Ether liquide (α)_D + 15°3.

| | |
|-------------------------|--------|
| Sulfure de carbone..... | + 50°1 |
| Acide acétique..... | + 22,1 |
| Bromure d'éthylène..... | + 19,3 |
| Bromoforme..... | + 18,4 |
| Chloroforme..... | + 17,1 |
| Acétone..... | + 14,6 |
| Benzène..... | + 14,0 |
| Alcool absolu..... | + 18,4 |

On voit que c'est l'acétone qui donne les chiffres les plus voisins du chiffre normal. J'ajouterai que la concentration n'influe pas sur la valeur de (α)_D lorsqu'on opère en solution acétonique.

J'ai enfin cryoscopé plusieurs de ces éthers dans le bromure d'éthylène, le benzène, l'acide acétique et le nitrobenzène, et j'ai constaté une fois de plus une relation entre les anomalies cryoscopiques et polarimétriques. Voici, par exemple, les chiffres que m'a fournis le diphénylacétyltartrate de propyle :

| DISSOLVANT. | (α) _D NORMAL. | (α) _D EN SOLUTION. | POIDS MOLÉCULAIRE théorique. | POIDS MOLÉCULAIRE trouvé. |
|--------------------|-----------------------------------|--|------------------------------|---------------------------|
| Benzène..... | + 20°9 | + 15°7 | 470 | 443 |
| Bromure d'éthylène | » | + 23,3 | » | 406 |
| Nitrobenzène..... | » | + 14,6 | » | 378 |
| Acide acétique.... | » | + 27,2 | » | 377 |

La concentration influe d'une façon sensible sur la valeur de $(\alpha)_p$, et sur le chiffre cryoscopique; toutefois, la variation est moins considérable que dans le cas des dérivés à radicaux gras. Je me propose d'ailleurs de revenir plus en détail sur cette question du pouvoir rotatoire des corps dissous.

**N° 88. — Sur le pouvoir rotatoire des corps dissous ;
par M. FREUNDLER.**

J'ai publié il y a quelques mois (*Bull. Soc. chim.*, t. 9, p. 683) un mémoire assez détaillé dans lequel je mentionnais l'action d'un certain nombre de dissolvants organiques sur le pouvoir rotatoire des éthers tartriques di- et tétrasubstitués. En particulier, les dissolvants chlorés et bromés, le benzène et le sulfure de carbone avaient fourni des chiffres très différents de celui que j'obtenais par des mesures directes sur l'éther tartrique lui-même. Dans plusieurs cas même, le pouvoir rotatoire changeait de signe.

Cette action des dissolvants a été signalée depuis longtemps par Biot, puis par MM. Bremer, Landolt et Oudemans, etc., mais les divers auteurs ne sont pas d'accord sur son origine.

Biot avait posé la loi suivante :

Le pouvoir rotatoire spécifique d'un corps dissous est indépendant du dissolvant et de la concentration, lorsqu'il n'y a pas d'action chimique entre le dissolvant et le corps actif.

Or, en cherchant à vérifier cette loi, Biot a pu constater que les corps qui y obéissent sont fort peu nombreux. Il a donc admis qu'il pouvait exister dans la solution des combinaisons moléculaires, et que, par conséquent, la concentration devait avoir une influence sur le chiffre de $(\alpha)_p$. Dans ce cas, la variation du pouvoir rotatoire serait représentée par une formule particulière, suivant qu'il y a une ou plusieurs combinaisons possibles.

En prenant des concentrations de plus en plus fortes, on doit tendre vers une valeur constante du pouvoir rotatoire

$$\lim (\alpha)_p = A.$$

Cette limite doit être la même, quel que soit le dissolvant. Cette valeur de A est facile à calculer par extrapolation dans chaque cas.

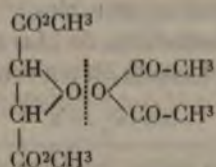
Or, MM. Landolt et Oudemans en particulier ont constaté que, dans la plupart des cas, cette loi ne se vérifiait pas, et ils en ont conclu que l'hypothèse de Biot était fautive et que chaque dissolvant exerçait une action spécifique propre sur le pouvoir rotatoire.

M. Bremer a combattu cette théorie en supposant qu'outre les

combinaisons possibles du corps actif avec le dissolvant, le premier pouvait se trouver à un état de polymérisation plus ou moins complexe. Enfin dernièrement, M. Aignan a introduit un nouveau facteur dans la question, en tenant compte de la dissociation des combinaisons moléculaires dans la solution. Il a de plus montré que plusieurs cas cités par MM. Landolt et Oudemans comme exemples d'une action spécifique étaient réellement des combinaisons moléculaires qu'il était possible d'isoler à l'état de cristaux définis. Le mémoire récent de M. Wyruboff sur les combinaisons de sels d'alcoïdes et d'alcool est venu confirmer les vues de M. Aignan.

Il était vraisemblable que les éthers tartriques rentraient dans la même catégorie d'exceptions. J'ai essayé de m'en rendre compte par des mesures cryoscopiques, et j'ai constaté en effet que les variations du pouvoir rotatoire coïncidaient toujours avec des anomalies cryoscopiques : le poids moléculaire de l'éther tartrique en solution dans le benzène, par exemple, était très notablement *intérieur* au chiffre théorique. Par contre, chaque fois que j'ai obtenu le chiffre du poids moléculaire normal (dans le bromure d'éthylène) le pouvoir rotatoire n'était pas influencé par le dissolvant.

De plus, lorsqu'on évapore une solution benzénique ou chloroformique de l'éther, on retrouve celui-ci absolument inaltéré. J'ai donc conclu de cette diminution du poids moléculaire qu'il se passait un phénomène de dissociation analogue à celui qui a lieu dans les solutions aqueuses, et j'ai appuyé cette hypothèse d'un certain nombre de considérations que j'ai discutées dans une précédente publication et sur lesquelles je ne reviendrai pas aujourd'hui. Je rappelle simplement que j'ai admis que l'éther tétrasubstitué se dissociait en anhydride d'acide et en un dérivé de l'oxyde d'éthylène.



Aux preuves plutôt théoriques que j'ai déjà données à l'appui de ma manière de voir, j'en ajouterai une d'ordre chimique : j'ai constaté que les solutions benzéniques rougissent le tournesol, tandis que l'éther tartrique lui-même est absolument neutre. Peu importe pour le moment la nature de ce phénomène de dissocia-

tion, qui est d'ailleurs d'ordre absolument nouveau. Le point intéressant est le suivant : *Lorsque la solution d'un corps actif ne présente pas d'anomalies cryoscopiques, le dissolvant n'altère pas le pouvoir rotatoire du corps ; il le modifie chaque fois qu'on constate des anomalies cryoscopiques.*

Telle est la forme que j'ai donnée en dernier lieu à mes conclusions.

Or, le benzène m'a toujours fourni des chiffres cryoscopiques très notablement inférieurs aux chiffres théoriques. Jusqu'ici, on a constaté généralement le fait contraire. (Ceci tient, soit dit en passant, à ce que le benzène comme le bromure d'éthylène est un agent de polymérisation, on l'a montré par de nombreux exemples.) Aussi M. Ostwald (*Zeitsch. für phys. Chem.*) en a-t-il conclu que j'avais commis des erreurs dans mes expériences. Depuis lors, j'ai repris mes mesures, soit avec les mêmes corps, après les avoir soumis à une purification soigneuse, soit avec d'autres éthers renfermant des radicaux acides aromatiques ; j'ai opéré, de plus, non-seulement avec le benzène et le bromure d'éthylène, mais encore avec le nitrobenzène et l'acide acétique, et je suis arrivé à des résultats absolument identiques. Je me crois donc autorisé à dire que la critique de M. Ostwald est sans fondement.

Je n'avais jusqu'à présent vérifié cette relation des mesures cryoscopiques et polarimétriques que dans le cas des éthers tartriques di ou tétrasubstitués, et de l'oxyde d'isobutylamyle dont M. Le Bel a bien voulu me donner un échantillon. Le pouvoir de ce dernier corps a été mesuré en solution benzénique, où il possède le poids moléculaire normal ; j'ai trouvé pour $(\alpha)_D + 1^\circ,4$, tandis que l'oxyde lui-même donne $+1^\circ,3$.

Depuis lors, M. Guye a soumis à une étude analogue divers éthers amyliques et valérianiques, il a encore observé la même relation. Enfin, tout dernièrement, M. Sule a publié une courte notice (*D. ch. G.*, t. 27, p. 594), dans laquelle il mentionne une relation toute semblable entre les variations de $(\alpha)_D$ et les anomalies ébullioscopiques fournies par des solutions aqueuses et alcooliques de rhamnose.

La rhamnose est lévogyre en solution dans les alcools méthylique et éthylique, et dextrogyre dans l'eau. Or, la solution aqueuse soumise à des mesures ébullioscopiques donne pour le poids moléculaire un chiffre sensiblement normal, tandis que les solutions alcooliques conduisent à des nombres bien supérieurs. D'autre part, M. Sule a constaté que les mesures ébullioscopiques effectuées sur des solutions de rhamnose dans l'alcool isopropylique fournissent,

elles aussi, des valeurs normales. Il en a conclu que ces solutions devaient se comporter comme des solutions aqueuses en lumière polarisée ; en réalité, elles dévient à droite le plan de polarisation.

Ces vérifications devront sans doute être étendues à d'autres corps, mais jusqu'à présent on n'a pas signalé d'exceptions à ces relations que j'ai signalées le premier et qui semblent être générales.

Un dernier fait sur lequel je veux encore insister et qui me paraît avoir une certaine importance, est le suivant :

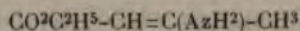
Lorsque le dissolvant n'altère pas le pouvoir rotatoire du corps actif, le chiffre de $(\alpha)_D$ est très sensiblement indépendant de la concentration, de même que les chiffres cryoscopiques. Par contre, si le dissolvant altère le pouvoir rotatoire, $(\alpha)_D$ variera avec la concentration.

En particulier, dans le cas des éthers tartriques, plus la concentration augmente, plus le chiffre donné par la solution se rapproche du pouvoir normal donné par l'éther lui-même. Ces variations, qui ont été constatées depuis longtemps, concordent bien avec l'existence d'un phénomène de dissociation.

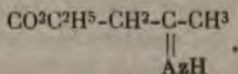
Il résulterait de là un moyen très simple pour savoir si l'on a affaire au pouvoir réel du corps dissous, ou si la dissolution a modifié ce pouvoir d'une façon quelconque. Il suffirait de faire deux mesures de $(\alpha)_D$ à deux concentrations différentes, et on éviterait ainsi une détermination de poids moléculaire, opération qui est plus longue et plus délicate. Je n'indique, toutefois, ce moyen que sous toute réserve, vu qu'il n'a pas encore été appliqué à un nombre suffisant de cas.

N° 89. — Sur les dérivés aminofumariques ;
par **M. R. THOMAS-MAMERT.**

On sait que, d'après ses propriétés, le produit obtenu par l'action de l'ammoniaque sur l'éther acétylacétique doit être considéré comme de l'éther aminocrotonique :



et non comme l'éther iminobutyrique :

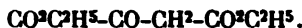


Cette formule manque néanmoins de vérification synthétique. En

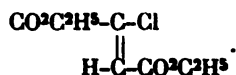
outre le corps figuré est susceptible de deux formules stéréochimiques :



Or l'étude des dérivés aminés, obtenus au moyen des éthers chlorocrotoniques, permet d'élucider cette question. Nous exposons dans un prochain travail les résultats que nous avons obtenus dans cette voie. Nous voulons dès maintenant, dans la communication actuelle, étudier à ce même point de vue les dérivés aminés obtenus au moyen de l'éther chlorofumarique et montrer leur identité avec les dérivés aminés de l'éther oxalacétique :

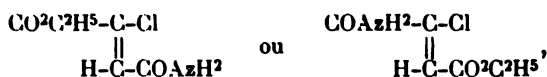


Dans un travail paru aux *Berichte* (t. 14, p. 151), Clauss et Voeller ont étudié déjà les produits de l'action de l'ammoniaque alcoolique titrée sur l'éther chlorofumarique. Leur éther, obtenu en partant de l'acide tartrique et du perchlorure de phosphore, comme celui que nous avons employé, est :



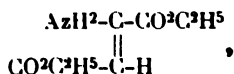
Ce ne sont donc pas des dérivés maléiques, mais des dérivés fumariques que les auteurs précédents ont dû obtenir. Ils ont décrit :

1° Le chlorofumaramate d'éthyle :



fondant à 102° ;

2° Un produit qu'ils ont décrit comme l'aminomaléate d'éthyle, mais qui devrait être l'aminofumarate :

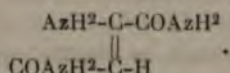


Ce corps fondrait à 100°. Enfin ils ont obtenu un aminomaléamate, ou aminofumaramate, et une aminomaléamide, fondant à 122°.

Dans un travail subséquent (*Chem. Soc.*, t. 53, p. 703), Perkin reprit l'étude de Clauss, mais au moyen d'ammoniaque aqueuse étendue. Il obtint seulement le chlorofumaramate et une aminofumaramide fusible à 180°, différente de celle de Clauss. Il n'en poussa pas plus loin l'étude.

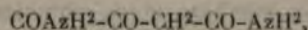
Aminofumaramide. — Ce corps a été réobtenu par nous au moyen d'éther chlorofumarique, préparé par le perchlorure de phosphore et l'acide tartrique. Nous l'avons décrit dans une note aux *Comptes rendus*, reproduite dans le *Bulletin*.

Nous y faisons quelques réserves sur sa formule stéréochimique, qui est bien



En effet, nous avons employé, pour le préparer, de l'éther chlorofumaramique qui a été préalablement chauffé avec un peu d'iode à 200°, pour amener la transformation de l'éther chloromaléique, dont on aurait pu craindre la présence.

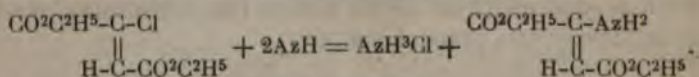
Nous avons constaté que l'aminofumaramide se rapproche absolument du dérivé ammoniacal de l'éther acétylacétique et doit être considéré comme le composé parallèle correspondant à la butanonediamide non connue :



en laquelle on le transforme, en effet, avec des rendements théoriques, par la simple action d'un acide étendu.

Aminofumarate d'éthyle. — Il devenait, dès lors, probable que le dérivé ammoniacal de l'éther oxalacétique serait l'éther aminofumarique.

Pour l'obtenir, nous avons employé la méthode de Clauss. Nous avons d'abord opéré à froid avec de l'ammoniaque alcoolique, renfermant 7 à 8 grammes d'ammoniaque dans 100 centimètres cubes. On met dans un flacon bouché la solution ammoniacale titrée et l'éther chlorofumarique, de manière à avoir 2AzH³ en présence d'une molécule d'éther, conformément à la réaction :



On laisse trois ou quatre jours au chaud ; on distille l'alcool, on lave avec de l'eau. L'huile qui reste se concrète bientôt. Le tourteau obtenu est essoré à la trompe. Il filtre un peu d'une huile brune et il reste un produit solide, qui constitue la majeure partie. Essoré à 60°, au moyen d'un entonnoir chauffé, ce produit redonne de nouveau une huile et un résidu solide. L'huile se concrète par refroidissement, mais le magma, soumis à l'essorage, redonne du produit liquide et du produit solide, que l'on joint aux portions respectives déjà obtenues.

Les produits solides, réduits en poudre, sont agités avec du benzène. Ils s'y dissolvent peu et lui cèdent un reste de produit liquide dont ils étaient imprégnés, et un corps cristallisant en aiguilles, dont nous avons eu trop peu pour déterminer la formule. Enfin, le résidu essoré est dissous dans l'alcool, décoloré au noir animal et soumis à la cristallisation. Par une dernière cristallisation dans l'eau bouillante, où il est assez soluble, on l'a pur. C'est du chlorofumaramate d'éthyle, fondant à 101°, décrit par Clauss, Voeller et Perkin. Il est obtenu en quantité considérable.

L'huile est, au contraire, en petites quantités. Mais si, au lieu d'opérer à froid, on chauffe rapidement en tubes scellés à 100°, le produit obtenu après distillation de l'alcool et lavage à l'eau ne donne que très peu de corps solide. Il est composé, pour la majeure partie, d'une huile identique à la précédente. C'est donc à 100° qu'il convient d'opérer pour l'obtenir avec de bons rendements.

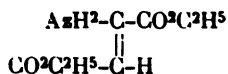
L'huile brute est soumise à la distillation dans le vide, en chauffant au bain d'huile. Elle passe vers 140°. Puis le thermomètre baisse rapidement, bien qu'il reste du produit dans le ballon distillatoire. On doit alors interrompre la distillation. Le résidu noir et résineux restant n'a pu encore être purifié. Il renferme sans doute des produits plus azotés que l'éther aminofumarique.

Quant au produit passant à 140°, soumis de nouveau à la distillation fractionnée dans le vide, il passe à peu près entièrement de 142 à 143° (non corrigé), sous 2 centimètres de pression.

Soumis à l'analyse, il donne les chiffres suivants :

| | Trouvé. | Calculé
pour C ¹⁰ H ¹⁰ O ⁴ As. |
|---------|---------|--|
| C..... | 51.33 | 51.33 |
| H..... | 7.3 | 6.95 |
| As..... | 7.06 | 7.48 |

C'est donc bien de l'aminofumarate d'éthyle :



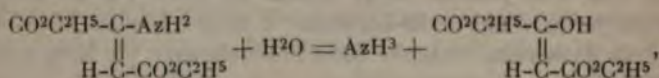
Il faut donc que le produit décrit par Clauss comme aminomaleate ait été préparé avec de l'éther chloromaléique réel et non avec l'éther obtenu par l'acide tartrique, comme son chlorofumaramate d'éthyle. L'étude actuellement en train de l'action de l'ammoniaque sur le chloromaléate d'éthyle pur, montrera si cette prévision est vraie.

Propriétés. — C'est un liquide huileux incolore, qui ne se solidifie pas dans un mélange réfrigérant de glace et de sel. Il est extrêmement réfringent.

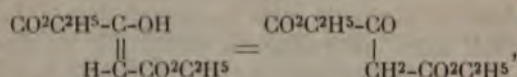
Action de l'acétate de cuivre. — Si, à une dissolution d'acétate de cuivre, acidulée assez fortement par l'acide acétique, on ajoute de l'aminofumarate d'éthyle et assez d'alcool pour le dissoudre, on voit, du jour au lendemain, se déposer des aiguilles très belles, transparentes et vert d'herbe. C'est de l'oxalacétate d'éthyle cuprique. Il donne à l'analyse :

| | Trouvé. | Calculé. |
|-------------|---------|----------|
| Cu 0/0..... | 14.89 | 15.40 |

Il est formé d'après la réaction due à l'acide :



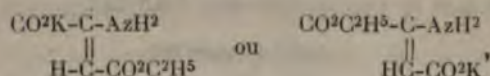
puis transformation tautomérique du corps obtenu en oxalacétate d'éthyle :



et formation du sel cuprique sous l'influence de l'acétate de cuivre.

Il faut remarquer pourtant que l'acide n'est pas nécessaire à la réaction. L'eau seule, en présence de l'acétate de cuivre, fournit les mêmes résultats, mais plus lentement.

Action de la potasse alcoolique. — Si on ajoute 1 molécule de potasse dissoute dans l'alcool à 1 molécule d'éther, il y a un vif échauffement et il se forme, sans traces sensibles d'ammoniaque, un sel en belles paillettes blanches. Ce ne semble pas être, comme pour l'aminocrotonate, le sel potassique de l'éther aminofumarique, mais un éthylaminofumarate de potassium.



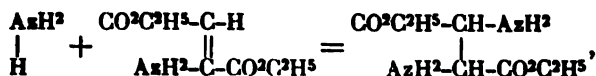
L'analyse donne, en effet :

| | Trouvé. | Calculé. |
|------------|---------|----------|
| K 0/0..... | 20.08 | 19.80 |

Nous comptons pousser plus à fond l'étude de ce sel.

Action de l'ammoniaque. — L'ammoniaque aqueuse fournit à froid un corps en cristaux tricliniques très réfringents, qui fondent

à 102°. On semble ainsi obtenir un produit d'addition, le diamido-succinate d'éthyle :



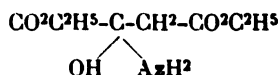
mais le corps obtenu ne donnant pas à l'analyse un accord tout à fait satisfaisant avec les nombres réclamés par la théorie, l'étude plus sérieuse de ce corps sera continuée.

Synthèse de l'aminofumarate d'éthyle à partir de l'éther oxalacétique. — Il restait à obtenir directement le dérivé ammoniacal de l'éther oxalacétique.

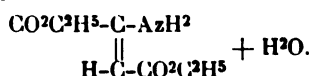
L'ammoniaque, aqueuse ou alcoolique, réagit très violemment sur l'éther oxalacétique. Si on fait passer le gaz sec dans une solution étherée sèche d'éther, il se forme un produit blanc caséux. Séché à l'air, il fond vers 75°, mais sans netteté et, une fois fondu, ne se solidifie plus et reste sirupeux. Conservé dans un flacon, il subit peu à peu la même transformation.

Le même produit prend naissance quand on ajoute l'éther oxalacétique à l'ammoniaque alcoolique ; il disparaît quand on distille l'alcool. Il reste alors une huile qui, distillée, fournit un liquide passant à 145° dans le vide. Ce produit donne à l'analyse les chiffres de l'aminofumarate. Il en possède toutes les propriétés.

Le produit solide semble être le produit d'addition



qui donne par déshydratation interne :

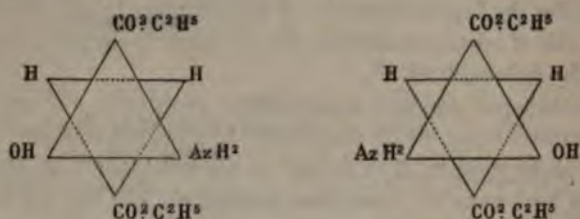


La formule que l'expérience nous amène à donner au dérivé ammoniacal de l'éther oxalacétique pouvait être stéréochimiquement prévue. En effet, la formule de l'éther oxalacétique est :

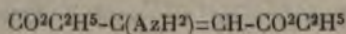


en figurant les deux carbones centraux vus par dessus, la position

exprimée étant favorisée à cause de la répulsion des groupes carboxyles. La fixation d'ammoniaque a lieu maintenant par rupture d'un des liens de l'oxygène, formation d'un hydroxyle et fixation de AzH^2 . Ainsi prend naissance le composé instable, fusible à 75° . Or la fixation de AzH^2 , suivant qu'elle se fait en l'un ou l'autre des sommets qui peuvent être rendus libres par la rupture d'un des liens de l'oxygène, fournit en quantités égales les deux isomères droit et gauche :



les positions figurées étant d'ailleurs, à première vue, favorisées. Or, dans l'un et l'autre des deux isomères qui constituent le mélange inactif obtenu, on voit que l'élimination de H^2O entre les groupes voisins H et OH , unis par une accolade, fournira un dérivé aminé :



dans lequel AzH^2 sera, vis-à-vis du carboxyle, lié à l'autre atome de carbone, par conséquent un corps du type :



c'est-à-dire un aminofumarate d'éthyle.

(Travail fait au laboratoire de la Sorbonne.)

N° 90. — Sur quelques campholates métalliques; par M. GUERBET.

L'acide campholique forme avec les bases des sels bien cristallisés, qui n'ont pas encore été étudiés d'une manière complète.

M. Kachler en a préparé quelques-uns par double décomposition au moyen de la solution ammoniacale d'acide campholique (*Liebig's Annalen der Chemie*, t. 162, p. 259). Il ne les a pas fait cristalliser et ne les a pas analysés.

Campholate d'ammoniaque. — M. Kachler (*loc. cit.*) a décrit un

campholate d'ammoniaque très soluble dans l'eau, cristallisé en rayons qui se déposeraient quand on évapore la dissolution ammoniacale d'acide campholique à la température ordinaire. Or, quand on abandonne à l'évaporation spontanée une solution ammoniacale d'acide campholique, il se forme à la surface une croûte de matière cristalline qui fond à 105° et ne renferme pas trace d'ammoniaque; c'est de l'acide campholique. La solution émet jusqu'à la fin des vapeurs ammoniacales.

Pour obtenir le campholate d'ammoniaque, il faut faire passer un courant de gaz ammoniac sec dans une dissolution étherée d'acide campholique. Il se forme alors une poudre blanche, qui a la composition du campholate d'ammoniaque $C^{10}H^{17}(AzH^3)O^2$. Pour doser l'ammoniaque dans ce sel, on l'a dissous dans l'eau additionnée d'orangé Poirrier n° 3 qui n'est pas influencé par l'acide campholique. On peut alors faire un titrage alcalimétrique sans se préoccuper de cet acide.

Le campholate d'ammoniaque perd rapidement son ammoniaque à la température ordinaire. Ainsi, au bout de quarante-huit heures d'exposition au-dessus de l'acide sulfurique, il ne renferme plus que 6,68 0/0 d'ammoniaque (en AzH^3), la théorie demandant 9,10 0/0 pour le sel $C^{10}H^{17}(AzH^3)O^2$. Après un mois, toute l'ammoniaque a disparu.

Le campholate d'ammoniaque est décomposé par l'eau avec précipitation d'acide campholique.

Campholate de potasse. — Ce sel a été décrit par M. Malin (*Liebig's Annalen*, t. 145, p. 201) qui ne l'a pas analysé et n'a pas déterminé son hydratation.

Cristallisé de sa solution aqueuse, il se présente en petits feuillets très solubles dans l'eau qui s'effleurissent quand on les garde dans l'air sec. Leur solution est neutre à la phtaléine, mais vire au bleu le tournesol.

Ils correspondent à la formule $C^{10}H^{17}KO^2 + 2H^2O$ ainsi que le montre l'analyse :

| | |
|---|---------------------|
| Sel essoré entre des doubles de papier à filtre.. | 1,872 ⁵⁷ |
| Sel desséché à 100° | 1,595 |

soit en centièmes :

| | Trouvé. | Calculé. |
|----------|---------|----------|
| Eau..... | 14.80 | 14.73 |

Le dosage de la potasse a été effectué comme il est dit plus haut en se servant de l'orangé 3 de Poirrier comme indicateur.

Campholate de soude. — Il a été décrit par Kachler (*Liebig's Annalen*, t. 162, p. 259) qui ne l'a pas analysé et n'a pas déterminé son hydratation.

Il cristallise en lamelles d'aspect nacré beaucoup moins solubles que le sel de potasse. Comme celui-ci il vire au bleu le tournesol. Il répond à la formule $C^{10}H^{17}NaO^2 + 5H^2O$.

| | |
|---|---------------------|
| Sel essoré entre des doubles de papier à filtre.. | 1,740 ^{gr} |
| Sel desséché à 100°..... | 1,176 |

soit en centièmes.

| | Trouvé. | Calculé. |
|----------|---------|----------|
| Eau..... | 32.40 | 31.92 |

La soude y a été dosée comme la potasse dans le campholate de potasse.

Campholate de baryte. — Ce sel a été préparé par double décomposition avec le campholate de soude et l'azotate de baryte. Le précipité obtenu a été dissous dans l'eau après lavage, et la solution a été abandonnée à l'évaporation spontanée. Il se dépose peu à peu des feuillettes minces d'aspect micacé présentant la composition $\frac{C^{10}H^{17}O^2}{C^{10}H^{17}O^2} > Ba + 3H^2O$, comme le montre l'analyse :

| | |
|---------------------------|----------------------|
| Sel desséché à l'air..... | 2,7605 ^{gr} |
| Sel desséché à 110°..... | 2,5090 |

soit en centièmes :

| | Trouvé. | Calculé. |
|----------|---------|----------|
| Eau..... | 9.31 | 10.20 |

Dosage de la baryte.

| | |
|--------------------------|---------------------|
| Matière employée..... | 0,954 ^{gr} |
| Carbonate de baryte..... | 0,393 |

soit en centièmes :

| | Trouvé. | Calculé. |
|---------|---------|----------|
| Ba..... | 28.21 | 28.84 |

Ce sel est peu soluble dans l'eau, un peu plus soluble dans l'alcool étendu.

Campholate de strontiane. — On l'obtient à l'état de poudre cristalline en précipitant une solution bouillante de campholate de soude par une solution bouillante d'azotate de strontiane.

Il cristallise anhydre de l'alcool à 80°, dans lequel il est beaucoup plus soluble que dans l'eau. Celle-ci en dissout plus à froid qu'à chaud.

Le dosage de la strontiane a été effectué par la calcination du sel

| | |
|------------------------------|--------------|
| Matière employée..... | gr
1,0100 |
| Carbonate de strontiane..... | 0,3455 |

soit en centièmes :

| | Trouvé. | Calculé
pour $(C^{10}H^{17}O^2)^2Sr.$ |
|----------------|---------|--|
| Strontium..... | 20.29 | 20.56 |

Campholate de chaux. — Il a été obtenu par double décomposition de solutions bouillantes de campholate de soude et de chlorure de calcium. Il est alors grenu, cristallin. Il est plus soluble à froid qu'à chaud. Sa solution aqueuse abandonnée à l'évaporation spontanée, le laisse déposer en larges feuillets d'aspect micacé qui sont anhydres.

La chaux a été dosée par calcination du sel.

| | |
|-------------------------|--------------|
| Matière employée..... | gr
1,2520 |
| Carbonate de chaux..... | 0,3265 |

soit en centièmes :

| | Trouvé. | Calculé
pour $(C^{10}H^{17}O^2)^2Ca.$ |
|--------------|---------|--|
| Calcium..... | 10.43 | 10.58 |

Campholate de magnésie. — Préparé par double décomposition, il est cristallin, nacré, aussi soluble à froid qu'à chaud. Il cristallise anhydre de l'alcool à 40° dans lequel il est beaucoup plus soluble que dans l'eau.

Il répond à la formule $(C^{10}H^{17}O^2)^2Mg.$

| | |
|-----------------------|-------------|
| Matière employée..... | gr
1,512 |
| Magnésie..... | 0,161 |

soit en centièmes :

| | Trouvé. | Calculé. |
|----------------|---------|----------|
| Magnésium..... | 6.38 | 6.62 |

Campholate de zinc. — Le précipité obtenu en mélangeant une dissolution de campholate de soude avec une dissolution de sulfate de zinc est lavé à l'eau, puis dissous dans l'éther. Celui-ci abandonne à l'évaporation des tables incolores transparentes ayant la forme de triangles équilatéraux. Ces cristaux ne s'effleurissent pas

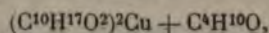
à l'air, ils sont complètement insolubles dans l'eau et dans l'alcool. Le zinc y a été dosé par calcination :

| | |
|-----------------------|-------|
| Matière employée..... | gr |
| Oxyde de zinc..... | 0,233 |
| | 0,246 |

soit en centièmes :

| | Trouvé. | Calculé. |
|-----------|---------|----------|
| Zinc..... | 16.05 | 16.33 |

Campholate de cuivre. — Le précipité vert tendre obtenu par la décomposition du campholate de soude par le sulfate de cuivre est lavé à l'eau et dissous dans l'éther. Sa dissolution verte abandonne à l'évaporation spontanée de longs cristaux vert foncé transparents qui, à l'air deviennent opaques en perdant de l'éther. Quand ils sont transparents, ils répondent à la formule



comme le montre l'analyse :

| | |
|------------------------------------|--------|
| Cristaux transparents essorés..... | gr |
| Acide carbonique..... | 0,2786 |
| Eau..... | 0,6201 |
| | 0,2382 |

soit en centièmes :

| | Trouvé. | Calculé. |
|--------|---------|----------|
| C..... | 60.70 | 60.56 |
| H..... | 9.50 | 9.25 |

L'éther qu'ils renferment a été dosé par différence en pesant une quantité déterminée de cristaux transparents, puis devenus opaques

| | |
|---|-------|
| Cristaux transparents essorés..... | gr |
| Cristaux devenus opaques après une exposition de 48 heures à l'air..... | 0,440 |
| | 0,072 |

soit en centièmes :

| | Trouvé. | Calculé. |
|------------|---------|----------|
| Ether..... | 16.3 | 15.6 |

Le campholate de cuivre devenu opaque a pour composition $(\text{C}^{10}\text{H}^{17}\text{O}^2)^2\text{Cu}$ comme le montre l'analyse :

Combustion.

| | |
|-----------------------------|-------|
| Cristaux séchés à 100°..... | gr |
| Acide carbonique..... | 0,251 |
| Eau..... | 0,548 |
| | 0,192 |

Dosage du cuivre par calcination.

| | |
|------------------------------|---------------------|
| Cristaux séchés à 100° | 1,322 ^{gr} |
| Oxyde de cuivre | 0,259 |

soit en centièmes :

| | Trouvé. | Calculé. |
|----------|---------|----------|
| C. | 59.54 | 59.85 |
| H. | 8.50 | 8.47 |
| Cu. | 15.02 | 15.97 |

Le campholate de cuivre cristallisé dans l'éther renferme donc une molécule d'éther de cristallisation qu'il perd par exposition à l'air. Il est complètement insoluble dans l'eau et dans l'alcool.

Campholate de nickel. — Le campholate de nickel préparé comme le campholate de cuivre, est comme lui, insoluble dans l'eau et l'alcool. Sa solution étherée d'un beau vert abandonne à l'évaporation une masse gommeuse qui, peu à peu se prend en cristaux groupés autour d'un centre.

| | |
|-----------------------------|---------------------|
| Matière séchée à 100° | 1,831 ^{gr} |
| Oxyde de nickel | 0,342 |

soit en centièmes :

| | Trouvé. | Calculé
pour (C ¹⁰ H ¹⁴ O) ² Ni. |
|----------|---------|--|
| Ni. | 14.69 | 14.86 |

Campholate de cobalt. — Comme le campholate de nickel, il cristallise mal de sa solution étherée qui est d'un rouge violacé. Il est complètement insoluble dans l'eau et l'alcool.

| | |
|-----------------------------|---------------------|
| Matière séchée à 100° | 1,583 ^{gr} |
| Sulfate de cobalt. | 0,604 |

soit en centièmes :

| | Trouvé. | Calculé. |
|----------|---------|----------|
| Co. | 14.52 | 14.86 |

N° 91. — Éthers de l'acide campholique ; par M. GUERBET.

M. Kachler (*Liebig's Annalen der Chemie*, t. 162, p. 259) a essayé vainement de préparer l'éther éthylcampholique en saturant d'acide chlorhydrique gazeux une solution alcoolique d'acide campholique.

L'éthérification n'a pas lieu, en effet, dans ces conditions, même au bout de huit jours de contact en tubes scellés, si l'on opère à la température ordinaire. Il se fait, au contraire, une petite quantité

d'éther éthylcampholique si on chauffe le mélange quelques heures au bain-marie, en tubes scellés.

Les recherches de Menchoutkine (*Journ. Soc. phys. chim. russe*, t. 13, p. 573) ont montré que la vitesse et la limite d'éthérification des acides pouvaient servir à décider si le carboxyle d'un acide était lié à un carbone primaire, secondaire ou tertiaire. J'ai donc déterminé ces deux constantes en opérant comme le fit ce savant.

Vitesse d'éthérification. — J'ai mis dans un tube que j'ai ensuite scellé à la lampe, pour 1 molécule d'alcool isobutylique, 1 molécule d'acide campholique et j'ai chauffé pendant une heure à 155°. Après avoir ouvert le tube, j'ai dosé l'acide campholique inaltéré avec une solution titrée de soude, en me servant de la phtaléine du phénol comme indicateur. Voici le résultat des expériences :

| | |
|----------------------------------|---------------------|
| Alcool isobutylique employé..... | 1,636 ^{gr} |
| Acide campholique employé..... | 3,758 |
| Acide campholique inaltéré..... | 3,755 |
| Vitesse d'éthérification..... | 0.08 0/0 |

D'autres opérations effectuées dans les mêmes conditions ont donné des vitesses variant entre 0 et 0,10.

Or, on sait que les vitesses d'éthérification des acides les plus faibles, qui sont ceux dont le carboxyle est lié à un carbone tertiaire varient entre 3 et 8.

Limite d'éthérification. — On a chauffé pendant vingt jours et vingt nuits, à 155-170°, en tubes scellés, un mélange de 1 molécule d'alcool isobutylique et 1 molécule d'acide campholique. Au bout de ce temps, le tube renferme un liquide huileux, dans lequel nagent quelques gouttes d'eau. L'acide campholique non altéré a été dosé comme plus haut. Voici les chiffres de l'expérience :

| | |
|----------------------------------|----------------------|
| Alcool isobutylique employé..... | 2,2092 ^{gr} |
| Acide campholique employé..... | 5,0753 |
| Acide campholique inaltéré..... | 3,7000 |
| Limite d'éthérification..... | 27.10 0/0 |

Or, les limites d'éthérification des acides à carboxyle liés à un carbone tertiaire oscillent entre 69 et 76 0/0.

On voit donc que l'acide campholique ne se comporte pas à l'éthérification comme un acide véritable. Sa vitesse et sa limite d'éthérification sont, en effet, beaucoup plus faibles que celles d'aucun acide connu.

Saponification des éthers campholiques. — Les éthers de l'acide campholique se rapprochent, quant à leur saponification, des éthers alcooliques, des phénols et des éthers mixtes; c'est-à-dire qu'ils ne sont pas saponifiés par les alcalis dans les conditions ordinaires et le sont, au contraire, par l'acide iodhydrique ou l'acide chlorhydrique.

Action de la potasse aqueuse sur le campholate d'éthyle. — On a mis dans un ballon 5 grammes de campholate d'éthyle avec 10 grammes de potasse caustique et 100 grammes d'eau. On a fait bouillir à reflux pendant deux heures et demie. Le liquide aqueux reste surnagé d'une couche huileuse de campholate d'éthyle qu'on sépare, puis on filtre. La solution limpide obtenue ne fournit aucun précipité quand on y ajoute un excès d'acide chlorhydrique. Elle ne renferme donc pas de campholate de soude et, par conséquent, il n'y a pas eu saponification.

Action de la potasse alcoolique. — On a mis à bouillir à reflux 2 grammes de campholate d'éthyle avec 2 grammes de potasse caustique et 20 grammes d'alcool absolu. Après deux heures et demie d'ébullition, on étend d'eau qui trouble fortement la liqueur. On distille dans un courant de vapeur d'eau pour enlever complètement l'alcool et l'éther campholique. La solution limpide qui reste dans la cornue ne donne aucun précipité quand on l'acidule par l'acide chlorhydrique. Ici, encore, la saponification a donc été nulle.

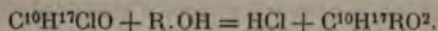
Mais si on chauffe le campholate d'éthyle en tubes scellés à 150°, avec une dissolution alcoolique de potasse au dixième, ou bien avec l'alcoolate de potasse, il y a saponification complète de l'éther si on prolonge assez la réaction.

Action de l'acide chlorhydrique sur le campholate d'éthyle. — On a chauffé à 150° pendant deux heures, dans un tube scellé à la lampe, 5 grammes d'éther campholique avec 10 grammes d'une solution saturée à 0° d'acide chlorhydrique. Le tube étant ouvert, on décante la couche huileuse qui surnage et on l'agite avec une dissolution chaude de potasse dans l'eau. Celle-ci, filtrée et acidulée par l'acide chlorhydrique, donne un précipité d'acide campholique pesant 2^{gr},80 après dessiccation. La saponification a été incomplète, car le poids d'acide campholique correspondant à 5 grammes de campholate d'éthyle est 4^{gr},30.

Action de l'acide iodhydrique gazeux sur le campholate d'éthyle. — Le campholate d'éthyle a été mis dans un ballon fermé d'un bouchon, muni de deux tubes, dont l'un, plongeant jusqu'au fond, amènera l'acide iodhydrique et dont l'autre est relié à un réfrigérant.

On a fait passer le courant gazeux et on a constaté qu'aucune réaction ne s'effectuait à la température ordinaire. Le ballon a été alors chauffé au bain-marie bouillant; la décomposition de l'éther campholique se fait rapidement dans ces conditions et il distille de l'iodure d'éthyle, tandis que l'acide campholique reste dans le ballon.

Préparation des éthers campholiques. — Pour préparer les éthers campholiques qui n'avaient pas encore été obtenus, je me suis servi du chlorure de campholyle qui résulte de l'action du perchlorure de phosphore sur l'acide campholique. Au contact des alcools, il s'échauffe et donne lieu à la formation des éthers correspondants suivant la réaction :



Campholate de méthyle $C^{10}H^{17}O.OCH^3$. — On met en contact à froid : 10 grammes de chlorure de campholyle et 5 grammes d'alcool méthylique. Le mélange s'échauffe de suite; il se dégage de l'acide chlorhydrique et une violente réaction se produit. Aussi est-il bon de la modérer en refroidissant le ballon qui renferme le mélange. Quand la réaction a cessé, on agite le produit avec une dissolution alcaline, on le lave à l'eau et on le dessèche sur le chlorure de calcium fondu. On obtient à la distillation un liquide incolore qui bout à 208°.

L'analyse montre que ce corps est du campholate de méthyle $C^{11}H^{20}O^2$.

| | |
|-----------------------|----------------------|
| Matière employée..... | 0,2650 ^{gr} |
| Acide carbonique..... | 0,6957 |
| Eau..... | 0,2612 |

soit en centièmes :

| | Trouvé. | Calculé. |
|--------|---------|----------|
| C..... | 71.60 | 71.74 |
| H..... | 10.95 | 10.87 |

Il est incolore, possède une odeur agréable.

Sa densité à 0° est 0,9723.

Il n'est pas saponifié par les alcalis et l'acide iodhydrique le dédouble en donnant de l'acide campholique et de l'iodure de méthyle.

Campholate d'éthyle $C^{10}H^{17}O.OCH^3$. — On le prépare comme le précédent.

| | |
|-----------------------|----------------------|
| Matière employée..... | 0,2040 ^{gr} |
| Acide carbonique..... | 0,5422 |
| Eau..... | 0,2070 |

soit en centièmes :

| | Trouvé. | Calculé
pour $C^{10}H^{17}O$. |
|---------|---------|-----------------------------------|
| C. | 72.50 | 72.73 |
| H. | 11.27 | 11.11 |

Le campholate d'éthyle bout à 220° sous la pression de 750 millimètres et à 106-107° sous la pression de 20 millimètres.

C'est un liquide incolore, d'odeur agréable comme poivrée, de consistance huileuse. Il ne se solidifie pas à - 20°.

Sa densité à 0° est 0,9534.

Les alcalis ne le saponifient pas. Au contraire, l'acide iodhydrique le décompose.

Campholate d'isopropyle $C^{10}H^{17}O.OC^3H^7$. — Préparé comme les précédents, c'est un liquide incolore, de consistance huileuse, qui bout à 228°.

Il ne se solidifie pas à - 20°. Comme les précédents, il n'est pas saponifié par les alcalis, mais est décomposé par l'acide iodhydrique.

Sa densité à 0° est 0,9377.

Combustion.

| | |
|-----------------------|--------------|
| Matière employée..... | gr
0,3250 |
| CO ² | 0,8710 |
| H ² O..... | 0,3224 |

soit en centièmes :

| | Calculé. | Trouvé. |
|---------|----------|---------|
| C. | 73.09 | 73.58 |
| H. | 11.02 | 11.34 |

Campholate d'isobutyle $C^{10}H^{17}O.OC^4H^9$. — C'est un liquide incolore, huileux, qui bout à 250° sous la pression ordinaire.

Sa densité à 0° est 0,9365.

Combustion.

| | |
|-----------------------|--------------|
| Matière employée..... | gr
0,2004 |
| CO ² | 0,5437 |
| H ² O..... | 0,2028 |

soit en centièmes :

| | Trouvé. | Calculé. |
|---------|---------|----------|
| C. | 74.00 | 74.34 |
| H. | 11.24 | 11.50 |

Campholate d'amyle $C^{10}H^{17}O.OC^5H^{11}$. — Liquide incolore, huileux, bouillant à 263-265° sous la pression ordinaire.

Sa densité à 0° est 0,9361.

Combustion.

| | |
|-----------------------|----------------------|
| Matière employée..... | 0,2010 ^{gr} |
| CO ² | 0,5505 |
| H ² O..... | 0,2115 |

soit en centièmes :

| | Trouvé. | Calculé. |
|--------|---------|----------|
| C..... | 74.69 | 75.00 |
| H..... | 11.69 | 11.66 |

Campholate de phényle C¹⁰H¹⁷O.OC⁶H⁵. — Il s'obtient en chauffant légèrement le mélange de chlorure de campholyle avec le phénol. On le purifie par distillation. Ainsi obtenu, il est sirupeux et se solidifie quand on plonge dans la glace le vase qui le renferme. Il fond alors à 22° et présente l'aspect et un peu l'odeur du phénol. Il bout à 305°.

Combustion.

| | |
|-----------------------|----------------------|
| Matière employée..... | 0,2360 ^{gr} |
| CO ² | 0,6735 |
| H ² O..... | 0,1920 |

soit en centièmes :

| | Trouvé. | Calculé. |
|--------|---------|----------|
| C..... | 77.84 | 78.05 |
| H..... | 9.04 | 8.94 |

N° 92. — Sur des laques bleues dérivées de la dibromogallanilide et sur quelques réactions bleues des polyphénols en présence des alcalis; par M. P. CAZENEUVE.

Si on ajoute avec ménagement de l'ammoniaque, ou une solution de potasse ou de soude à une solution alcoolique de dibromogallanilide que nous avons étudiée dans une précédente note, on fait apparaître une coloration bleu indigo, facilement altérable par un excès d'air et un excès de base; cette coloration passe, avec le temps, au vert, puis au jaune.

L'eau de chaux et l'eau de baryte donnent dans les mêmes conditions un précipité d'abord blanc qui se colore rapidement en beau bleu par agitation à l'air. Peu à peu, mais beaucoup plus lentement qu'avec les bases fortes, on constate progressivement la même altération. Une addition d'acide même faible, telle qu'un courant de CO² décompose la laque et met en liberté un acide rouge grossier qui est évidemment l'acide de la laque bleue.

L'addition en excès d'un acide, même organique, détruit cet acide rouge. N'était ce caractère plus altérable de cet acide et de

ses combinaisons basiques, les réactions de virage rappellent celles de la matière colorante du vin, d'ailleurs phénolique comme paraît l'être cette matière colorante dérivée.

Au sein de l'eau, ces laques calcique ou barytique se conservent du moins de longues heures sans altération, mais on ne peut les recueillir sur un filtre, quelle que soit la rapidité de la filtration et des lavages.

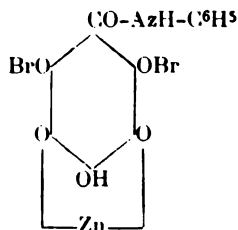
Nous sommes parvenu cependant à faire une laque zincique plus stable, et par suite analysable, dont la composition jette un jour important sur ces produits bleus qui apparaissent dans des circonstances analogues aux dépens de l'acide gallique, de l'acide dibromogallique, du dibromogallate de méthyle, de la gallanilide, du pyrogallol, de la purpurogalline et même de la pyrogalloquinone.

Cette laque zincique se prépare en versant un excès d'acétate de zinc en solution aqueuse dans une solution hydralcoolique étendue de dibromogallanilide. Pour que la précipitation soit aussi complète que possible, il faut environ deux molécules d'acétate de zinc pour une de dibromogallanilide. Un trop grand excès d'acétate de zinc aurait l'inconvénient de redissoudre partiellement le précipité. Le précipité zincique, d'abord blanc, bleuit rapidement à l'air. Cette laque, bleu indigo, peut être recueillie sur un filtre à pression Schleicher, lavée, essorée, puis séchée dans le vide sur l'acide sulfurique sans altération sensible.

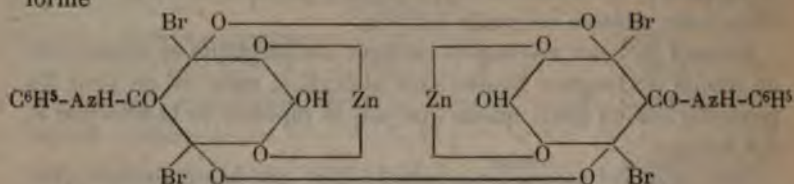
Le dosage du brome, de l'azote et du zinc nous ont donné

| | Trouvé. | | | | Théorie pour
C ⁶ Br ² O ⁶ < $\begin{matrix} \text{OH} \cdot \text{O}^{\cdot} \text{Zn} \\ \text{CO} \text{ AzH} \cdot \text{C}^6\text{H}^5 \end{matrix}$ |
|---------|---------|-------|------|-------|--|
| | I. | II. | III. | IV. | |
| Br..... | 32.07 | 32.20 | " | " | 32.12 |
| Az..... | " | " | 2.83 | " | 2.81 |
| Zn..... | " | " | " | 13.80 | 13.00 |

D'une part la fixation d'oxygène par la laque bleue, dûment constatée au moment du bleuissement, c'est-à-dire de sa formation, d'autre part le résultat de l'analyse élémentaire donnent à penser qu'il s'est produit le corps suivant :



ou, plus probablement encore, un corps de formule double de la forme



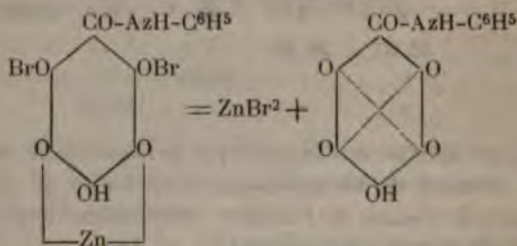
qui met en relief la soudure par les oxygènes, comme il arrive dans les corps de cette série, purpurogalline, ou pyrogalloquinone.

La décomposition spontanée de ces laques à froid au sein de l'eau qui s'accompagne constamment de la formation de bromures métalliques est en faveur de l'une ou l'autre hypothèse.

Ces groupements aromatiques COBr, COCl que nous admettons dans le phénol hexabromé et hexachloré aussi bien que dans le camphre chloroxynitrosé, de même que le groupement COI dans le thymol iodé (aristol), lesquels se caractérisent par l'instabilité de l'élément halogène, seront retrouvés plus fréquents qu'on ne pense en série aromatique, lorsqu'on dirigera les investigations de ce côté.

La formule double ou peut-être triple est également vraisemblable.

Suivant toute probabilité, la transformation de la laque bleue en matière colorante jaune de nature quinonique, a lieu en vertu de l'équation suivante :



En admettant la formule double, il se formerait une nouvelle soudure par les oxygènes; malheureusement, le poids moléculaire ne peut être établi pour cette laque aussi insoluble dans les solvants que non volatile.

Sous l'influence de l'oxygène, la décomposition a lieu, lentement au sein de l'eau. Dans un espace de temps qui varie avec la température, on retrouve du bromure de zinc dans la liqueur. Comme nous l'avons dit pour les laques alcalino-terreuses, le phéno-

mène est plus rapide encore ; pour les laques alcalines, il est presque instantané.

Cette matière colorante jaune finale — qui est d'ailleurs un acide faible, comme l'explique la présence d'un dernier OH phénolique — n'a pas été analysée en tant que dérivé de la dibromogallanilide. Mais nous avons étudié, avec M. A. Biétrix, celle formée dans la décomposition par les alcalis de l'acide dibromogallique, lequel donne également des laques bleues intermédiaires. Nos résultats, qui ne sont pas complets, nous permettent de confirmer la nature quinonique et phénolique de ces substances. Mais il est probable que la formule de ces corps est double ou triple.

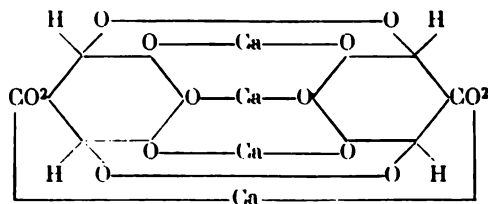
Sans aucun doute, ces laques bleues dérivées de la dibromogallanilide qu'on retrouve avec les mêmes caractères pour l'acide dibromogallique, mais avec plus d'instabilité, et pour le dibromogallate de méthyle, sont absolument comparables à celles formées par l'acide gallique lui-même, par la gallanilide, le pyrogallol et ses dérivés.

L'acide gallique, en solution en présence de bicarbonate de chaux et au contact de l'air devient bleuâtre puis indigo foncé en formant un léger précipité vert-bleuâtre.

Cette liqueur, additionnée d'alcool, précipite des flocons bleu foncé ; la couleur bleue passe ensuite au rouge par les acides et redevient bleue par la chaux.

Wackenroder, qui a signalé ces colorations, suppose dans cette réaction la formation d'un acide particulier, l'acide gallérythronique, qu'il ne paraît pas avoir isolé et dont il ne donne par suite aucune formule, vu l'instabilité de ces dérivés colorés (1). D'ailleurs, l'eau de chaux, l'eau de baryte en excès donnent des réactions analogues aussi insaisissables.

Le corps bleu est peut-être, avec l'excès de chaux



qui diffère on le voit de l'acide gallique par fixation de deux oxygènes dans le noyau déterminant une soudure comme dans la

(1) *Arch. der Pharm.*, t. 28, p. 39.

dibromogallanilide. Une nouvelle oxydation enlèverait les hydrogènes et le corps se transformerait en la matière colorante jaune finale.

Un fait à noter est le suivant : ces laques bleues se forment d'autant plus rapidement par absorption de l'oxygène de l'air, et sont ensuite d'autant plus instables que la base est plus énergique. Quand la base est très faible, ces laques bleues ne se forment plus du tout.

Pour la dibromogallanilide, l'oxyde de plomb ne détermine plus le phénomène. En traitant une solution alcoolique de dibromogallanilide par l'acétate neutre de plomb, on a un précipité blanc qui verdit à peine malgré une agitation répétée à l'air.

Le dibromogallate de méthyle donne avec l'eau de chaux et l'eau de baryte des laques bleues assez stables quoique difficiles à recueillir inaltérées pour l'analyse. Avec l'acétate de zinc, il ne donne plus de laque bleue, ce que donne la dibromogallanilide, et à plus forte raison avec l'acétate de plomb. On obtient une combinaison zincique qui reste blanche.

Le groupe carboxyle libre, éthérifié ou anilidé influe sur les propriétés de la molécule d'une façon remarquable non pas en altérant le sens de la réaction, mais en l'atténuant ou l'exagérant.

La purpurogalline, la pyrogalloquinone donnent également avec l'ammoniaque des colorations bleu foncé qui, pour être fugaces, ne sont pas moins l'indice d'une transformation avec fixation d'oxygène.

Ces corps sont déjà colorés en même temps que leur constitution admise et probable implique une soudure des noyaux par les oxygènes : l'addition d'alcali amène sans doute de nouvelles soudures avec fixation d'oxygènes servant en quelque sorte d'anneau pour de nouvelles chaînes. Les $-\underset{\text{||}}{\text{CH}}-$ se transforment en $-\underset{\text{||}}{\text{C}}-\overset{\text{H}}{\text{<}}\underset{\text{O}}{\text{O}}-$ et finalement par nouvelle oxydation en $-\underset{\text{||}}{\text{C}}-\text{O}-$.

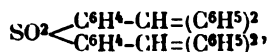
Les corps quinoniques ou oxyquinoniques sont généralement des corps colorés ou des corps colorants. Les noyaux soudés entre eux par les oxygènes sont des diquinones ou des corps analogues. Les corps bleus signalés rentrent dans cette catégorie.

L'analyse de la laque bleue zincique de la dibromogallanilide nous autorise à induire de la nature de ce dérivé à celle des autres dérivés semblables de la série gallique.

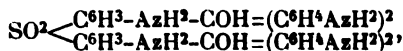
Quoique hypothétique, cette généralisation repose cependant sur quelque fondement expérimental.

N° 93. — Sur les sulfones aromatiques ;
par M. P. GENVRESSE.

Le groupe SO^2 , uni à deux groupes benzyles, forme, comme on sait, le composé très stable benzyle-sulfone-benzyle. Il était intéressant d'examiner si les hydrogènes méthyliques de cette molécule restaient susceptibles de substitution pour donner des composés très complexes et jusqu'à quel point les propriétés des groupements substituants se retrouveraient dans le dérivé sulfoné ; par exemple, si l'on parvenait à obtenir la sulfone de triphénylméthane :



et mieux encore celle de la pararosanine :



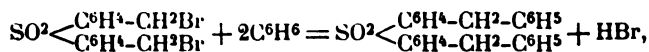
il pouvait être intéressant et même important de voir dans quelle mesure le radical SO^2 modifierait par son introduction dans leur molécule leurs propriétés colorantes ou autres.

Lorsque j'ai commencé ce travail, il y a un an, on connaissait seulement les sulfones du benzène, du toluène, une sulfone mixte de benzène et de toluène, et enfin, MM. Michaël et Ader avaient préparé celle de l'acide benzoïque, mais je l'ignorais à ce moment. Je suis parti, dans les recherches qui vont suivre, de la sulfone du toluène, qui a été le point de départ de mon travail, à l'exception de la préparation des deux sulfones de l'éthylbenzène et de l'isopropylbenzène.

J'ai étudié (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 9, p. 707), la sulfone du bromure de benzyle et celle de l'alcool benzylique.



J'ai obtenu ce corps en traitant la sulfone du bromure de benzyle par le benzène en présence du chlorure d'aluminium, conformément à l'équation :



d'après la méthode générale de synthèse de MM. Friedel et Crafts.

J'ai introduit dans un ballon 50 grammes de la sulfone du bro-

mure de benzyle, 500 grammes de benzène et j'ai chauffé au réfrigérant ascendant en ajoutant en deux fois 20 grammes de chlorure d'aluminium; de l'acide bromhydrique s'est dégagé, je l'ai recueilli dans un vase rempli d'eau et taré à l'avance; la réaction est terminée lorsque la quantité théorique d'acide bromhydrique s'est dégagée; du reste, à partir de ce moment, l'augmentation de poids du vase est insensible.

J'ai ensuite versé le contenu du ballon dans l'eau pour détruire le chlorure d'aluminium; le benzène contenant en solution le produit formé a surnagé; décanté et desséché sur le chlorure de calcium, il a été ensuite distillé en très grande partie; le reste a été versé dans une capsule et abandonné à l'air à l'évaporation spontanée; peu à peu des cristaux se sont formés au milieu d'une matière visqueuse, collant aux doigts; pour se débarrasser de cette dernière, le mieux est de traiter ce qui reste, lorsque le benzène s'est évaporé, par l'alcool bouillant en quantité insuffisante pour que la dissolution soit complète.

Les cristaux qui restent ne contiennent plus de brome; je m'en suis assuré en les traitant par la chaux; il ne s'est pas formé de bromure de calcium. Leur analyse conduit à admettre qu'ils sont constitués par la sulfone du diphenylméthane.

| | |
|------------------------|--------|
| Matière | 0,217 |
| H ² O | 0,108 |
| CO ² | 0,6205 |

ou en centièmes :

| | Trouvé. | Calculé
pour C ¹² H ¹⁰ O ¹⁶ S. |
|---------|---------|--|
| H | 5.5 | 5.5 |
| C | 77.98 | 78.39 |

La sulfone du diphenylméthane fond à 162°; elle se présente sous la forme de cristaux transparents incolores qui ne tardent pas à devenir complètement blancs; exposés à l'air, ils jaunissent légèrement; ils sont très solubles dans le benzène, peu dans l'alcool bouillant qui les laisse déposer en petites lamelles par refroidissement; ils se dissolvent dans l'acide sulfurique, une légère chaleur active la dissolution; si on y ajoute ensuite un grand excès d'eau, ils ne réapparaissent pas, ce qui tendrait à faire croire qu'il s'est formé un ou plusieurs acides sulfonés. Une dissolution concentrée de potasse ne les attaque pas, même à l'ébullition; sous l'influence de la chaleur ils se décomposent.

J'avais espéré pouvoir obtenir la sulfone de l'aldéhyde benzoïque en partant de la sulfone de bromure de benzyle. En effet, on prépare généralement l'aldéhyde benzoïque en chauffant au réfrigérant ascendant le chlorure de benzyle avec une dissolution de nitrate de plomb ou de nitrate de mercure, d'après le procédé imaginé par MM. Grimaux et Lauth.

J'ai eu beau varier les conditions de l'expérience et je n'ai jamais obtenu qu'un mélange des deux sulfones, sulfones de l'alcool et de l'aldéhyde benzoïque, où celle de l'alcool dominait.

Voici entre autres comment j'ai opéré dans l'un de mes essais de préparation :

J'ai pris 35 grammes de la sulfone du bromure de benzyle, 100 grammes d'azotate de plomb, 400 grammes d'eau et j'ai chauffé au réfrigérant ascendant pendant deux jours ; j'ai obtenu de belles aiguilles cristallines fondant à 153° et paraissant ressembler beaucoup à celles de la sulfone de l'alcool benzylique ; le point de fusion de ce dernier corps est de 155°. D'après la combustion, on se trouve bien en présence d'un mélange des deux sulfones.

| | |
|------------------------|--------|
| Matière | 0,2575 |
| H ² O | 0,1195 |
| CO ² | 0,560 |

ou en centièmes :

| | Trouvé. | Calculé pour | |
|---------|---------|---|---|
| | | C ¹⁴ H ¹⁰ O ⁴ S. | C ¹⁴ H ¹⁰ O ⁵ S. |
| H | 5.11 | 3.05 | 5.03 |
| C | 59.3 | 61.31 | 60.43 |

Nous verrons plus tard que la sulfone de l'aldéhyde benzoïque cristallise avec une molécule et demie d'eau, ce qui entraîne comme hydrogène 4,3 et comme carbone 56,8. L'analyse montre donc bien que l'on a affaire au mélange dont je viens de parler.

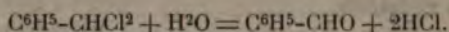
Pour m'assurer que le corps analysé précédemment contenait bien une aldéhyde, je l'ai traité par le bisulfite de soude et j'ai obtenu une petite quantité d'une combinaison cristalline ; de plus, avec la potasse en fusion, il donne la sulfone de l'acide benzoïque, de même que l'aldéhyde benzoïque donne, dans les mêmes conditions, de l'alcool benzylique et de l'acide benzoïque.

J'ai caractérisé la sulfone de l'acide benzoïque par ses propriétés physiques et par son sel d'argent.

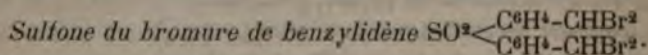
Je n'ai pu trouver un procédé qui me permit de séparer les deux sulfones précédentes, à cause de la faible proportion de la seconde,

et surtout de leur égale solubilité dans l'eau et dans l'alcool, et j'ai dû chercher un autre mode de préparation.

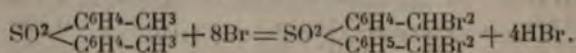
Le chlorure de benzylidène traité par l'eau en tubes scellés, donne de l'aldéhyde benzoïque et de l'acide chlorhydrique, conformément à l'équation :



En partant de la sulfone du bromure de benzylidène et en opérant comme précédemment, on devrait donc arriver à la sulfone de l'aldéhyde benzoïque. Pour cela il fallait d'abord préparer la sulfone du bromure de benzylidène, dont je devais du reste avoir besoin pour obtenir d'autres corps.



J'ai préparé ce corps en faisant tomber goutte à goutte du brome dans la sulfone du toluène chauffée au bain d'huile vers 170°; pour 40 grammes de sulfone, j'ai employé 120 grammes de brome, un peu plus que la quantité théorique, un peu de brome étant entraîné par l'acide bromhydrique qui se dégage.



Ce qui restait dans le ballon, ramené à la température ordinaire, était très dur; traité par l'alcool bouillant, il s'est dissous et la solution a abandonné par refroidissement de petites aiguilles légères; par cristallisation dans le benzène, on obtiendrait de petites aiguilles cristallines. Le dosage du brome montre que l'on trouve en présence de la sulfone du bromure de benzylidène,

| | |
|--------------|-------------|
| Matière..... | gr
0,230 |
| AgBr..... | 0,310 |

ou en centièmes :

| | Trouvé. | Calculé
pour $\text{C}^{14}\text{H}^{10}\text{Br}^2\text{SO}^2$. |
|---------|---------|--|
| Br..... | 56.9 | 56.8 |

Ce corps fond à 137°; il est assez soluble dans l'alcool bouillant, beaucoup plus dans le benzène; les cristaux obtenus par ce dernier dissolvant sont d'abord transparents, ils ne tardent pas à devenir blancs opaques.

L'analyse précédente n'indiquant pas où le brome se met, j'ai traité la sulfone par le permanganate de potasse en solution alcaline; j'ai chauffé et j'ai obtenu la sulfone de l'acide benzoïque, que

j'ai caractérisée comme précédemment. Je puis donc dire que la formule du composé précédent est bien $\text{SO}_2 \begin{smallmatrix} \text{C}^6\text{H}^4\text{-CHBr}^a \\ \text{C}^6\text{H}^4\text{-CHBr}^a \end{smallmatrix}$.

Le rendement peut être considéré comme théorique.

Sulfone de l'aldéhyde benzoïque $\text{SO}_2 \begin{smallmatrix} \text{C}^6\text{H}^4\text{-CHO} \\ \text{C}^6\text{H}^4\text{-CHO} \end{smallmatrix} + 1.5\text{H}_2\text{O}$.

On obtient ce composé en chauffant la sulfone du bromure de benzylidène avec de l'eau entre 170 et 180° pendant huit heures; j'ai employé pour 1 partie de brome, 15 parties d'eau, et j'ai ajouté un peu de craie en poudre pour absorber l'acide bromhydrique au fur et à mesure qu'il se produirait; de cette manière il y aurait moins à craindre de produits de condensation; le lendemain, alors qu'ils avaient eu le temps de refroidir lentement, les tubes étaient remplis de petites aiguilles ne ressemblant pas à celles de la sulfone de l'alcool benzylique, ces dernières sont beaucoup plus longues et plus brillantes.

J'ai fait deux combustions sur deux échantillons provenant de préparations différentes; j'ai également dosé le soufre. L'analyse conduit à admettre pour le corps précédent la formule :



Première combustion.

| | |
|------------------------|----------------------|
| Matière | 0,2065 ^{gr} |
| H ² O | 0,083 |
| CO ² | 0,424 |

Deuxième combustion.

| | |
|------------------------|----------------------|
| Matière | 0,2045 ^{gr} |
| H ² O | 0,078 |
| CO ² | 0,421 |

Dosage du soufre.

| | |
|--------------------------|---------------------|
| Matière | 0,374 ^{gr} |
| SO ⁴ Ba | 0,285 |

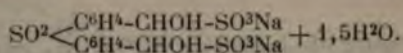
ou en centièmes :

| | Trouvé. | | Calculé pour
C ¹² H ¹⁰ SO ⁴ + 1,5H ² O. |
|---------|---------|------|--|
| | I. | II. | |
| H. | 4.4 | 4.2 | 4.3 |
| C. | 55.9 | 56.1 | 55.8 |
| S. | 10.48 | " | 10.63 |

Ce corps fond à 179°; il est un peu soluble dans l'eau bouillante,

beaucoup moins dans l'eau froide d'où il cristallise sous la forme de petites aiguilles; il est très soluble dans l'alcool et dans le benzène.

Il se combine au bisulfite de sodium pour donner la combinaison



Dosage du sodium.

| | |
|---------------------------------------|----------------------|
| Matière | 0,4285 ^{gr} |
| SO ³ Na ² | 0,117 |

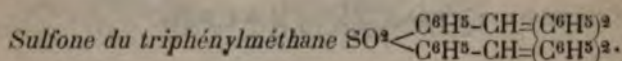
ou en centièmes :

| | Trouvé. | Calculé. |
|----------|---------|----------|
| Na | 8,84 | 8,9 |

Ce composé se forme peu à peu; il est volumineux et très blanc; à l'air il jaunit un peu.

La sulfone de l'aldéhyde benzoïque se comporte vis-à-vis de la potasse en fusion comme l'aldéhyde benzoïque, c'est-à-dire qu'elle se transforme en la sulfone de l'alcool benzylique et en la sulfone de l'acide benzoïque.

Elle se combine à l'ammoniaque.



On obtient ce corps en traitant la sulfone du bromure de benzylidène par le benzène en présence du chlorure d'aluminium, la marche de l'opération est absolument la même que celle qui permet d'arriver à la sulfone du diphenylméthane; je dirai seulement qu'à l'encontre de ce dernier composé, il n'a point cristallisé de sa solution benzénique: tout le benzène évaporé, il reste un corps très visqueux qui se dissout dans l'alcool bouillant; la solution abandonne par refroidissement de petits cristaux transparents qui ne tardent pas à devenir blancs-opaques; ils retiennent de l'alcool qui disparaît par évaporation dans l'étuve portée à 100°, comme me l'a montré une première combustion; j'ai fait ensuite deux autres combustions, la première m'a donné trop de carbone, ce qui provient très probablement de ce que je n'avais pas mélangé assez de chromate de plomb à l'oxyde de cuivre.

Première combustion.

| | |
|------------------------|----------------------|
| Matière | 0,3435 ^{gr} |
| H ² O | 0,1896 |
| CO ² | 1,056 |

Deuxième combustion.

| | |
|------------------------|---------------------|
| Matière | 0,212 ^{gr} |
| H ² O | 0,1216 |
| CO ² | 0,646 |

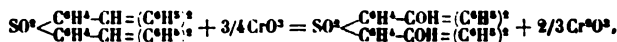
ou en centièmes :

| | Trouvé. | | Calculé
pour C ¹² H ¹⁰ SO ² |
|---------|---------|------|---|
| | I. | II. | |
| H | 6.13 | 5.9 | 5.5 |
| C | 83.84 | 83.1 | 82.9 |

J'ai fait plusieurs préparations de la sulfone du triphénylméthane; j'ai remarqué qu'on l'obtenait d'autant plus blanche, que le corps dont on partait était plus pur, sinon les premières cristallisations dans l'alcool la donnaient plus ou moins jaune: à l'air elle devient légèrement ambrée; elle fond à 68°; elle est soluble en toutes proportions dans le benzène et dans le chloroforme; elle est un peu soluble dans l'alcool chaud, moins dans l'alcool froid; elle se décompose sous l'influence de la chaleur.



Je prépare ce corps en partant du composé précédent, dissous préalablement dans l'acide acétique cristallisable et que j'oxyde par l'acide chromique également en solution acétique. La sulfone du triphénylméthane étant chauffée au bain-marie, j'y ajoute peu à peu de l'acide chromique; une coloration verte apparait, celle de l'acétate de sesquioxyde de chrome, ce qui indique bien qu'il y a oxydation; lorsque la teinte de l'acide chromique persiste, j'étends le tout d'eau distillée, il se précipite un corps solide blanc que j'essore à la trompe; l'alcool bouillant le dissout; il s'en précipite par refroidissement, sous la forme de cristaux de couleur un peu ambrée. La sulfone du triphénylcarbinol s'est formée dans la réaction précédente, conformément à l'équation :



Combustion.

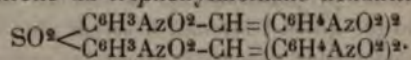
| | |
|------------------------|----------------------|
| Matière | 0,2615 ^{gr} |
| H ² O | 0,132 |
| CO ² | 0,767 |

ou en centièmes :

| | Trouvé. | Calculé
pour $C^{20}H^{20}SO^4$ |
|--------|---------|------------------------------------|
| H..... | 5.5 | 5.15 |
| C..... | 78.2 | 78.3 |

La sulfone du triphénylcarbinol fond à 78° ; elle est soluble en toutes proportions dans le benzène, d'où je n'ai pu la faire cristalliser; elle est soluble dans l'alcool chaud, moins dans l'alcool froid, soluble également dans l'acide acétique cristallisable; elle se décompose sous l'influence de la chaleur.

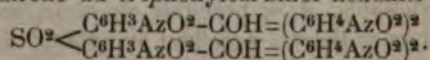
Sulfone du triphénylméthane hexanitrée



J'ai préparé ce corps en suivant la marche qui a conduit MM. Fischer au triphénylméthane trinitré. Dans un grand excès d'acide nitrique fumant et refroidi à 0° , j'ai ajouté peu à peu la sulfone du triphénylméthane réduite en poudre, et j'ai agité de temps en temps. Lorsque toute la sulfone a été introduite, j'ai chauffé légèrement au bain-marie, afin d'achever la dissolution; il ne s'est dégagé que peu ou pas de vapeurs rutilantes. Il n'en serait pas de même, si l'on ne prenait pas la précaution de refroidir. On précipite ensuite par l'eau, on filtre, on lave jusqu'à ce que tout l'acide nitrique retenu par le corps ait disparu. On a alors un composé légèrement jaunâtre.

La sulfone du triphénylméthane hexanitrée est soluble dans l'acide acétique bouillant, d'où elle cristallise par refroidissement; elle est soluble dans le benzène, peu soluble dans l'alcool.

Sulfone du triphénylcarbinol hexanitrée



Ce corps se prépare comme la sulfone du triphénylcarbinol; il est bien entendu qu'à la sulfone du triphénylméthane, on substitue celle du triphénylméthane hexanitrée; lorsque l'opération est terminée, on étend d'eau; il se précipite un corps blanc, qu'on sépare par la filtration du liquide ambiant, et qu'on lave à plusieurs reprises, afin de faire disparaître toutes les traces possibles d'acide chromique ou d'acétate de sesquioxyde de chrome qu'il pourrait retenir; l'opération est assez longue; on l'abrège notablement en redissolvant le précipité déjà lavé dans l'acide acétique cristalli-

sable, et en reprecipitant par l'eau et en continuant l'opération précédente.

J'ai fait deux combustions de ce corps; dans la seconde j'ai mélangé davantage de chromate de plomb à l'oxyde de cuivre; c'est très probablement à cela que je dois d'avoir trouvé un peu plus de carbone.

Première combustion.

| | |
|------------------------|--------|
| Matière | 0,274 |
| H ² O | 0,0766 |
| CO ² | 0,5465 |

Deuxième combustion.

| | |
|------------------------|-------|
| Matière | 0,217 |
| H ² O | 0,062 |
| CO ² | 0,430 |

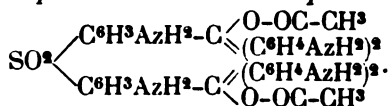
ou en centièmes :

| | Trouvé. | | Calculé
pour C ¹⁰ H ¹⁴ O ⁴ Az ² S. |
|--------|---------|-------|---|
| | I. | II. | |
| H..... | 3.1 | 3.02 | 2.81 |
| C..... | 54.4 | 54.01 | 53.82 |

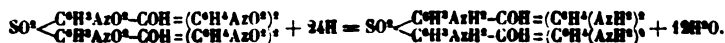
Dans une première opération, j'ai obtenu 60 0/0 du rendement théorique, dans une seconde 72 0/0 en partant de la sulfone du triphénylméthane.

La sulfone du triphénylcarbinol hexanitrée se ramollit un peu au dessus de 100°; elle est franchement liquide vers 110°; précipitée de sa dissolution acétique par l'eau, elle est très blanche; obtenue par refroidissement de sa solution alcoolique, elle est légèrement jaunâtre; elle est très soluble dans l'acide acétique cristallisable; moins dans le benzène et dans l'alcool.

Ether acétique de la sulfone de la pararosaniline



Pour préparer ce corps, j'ai dissous dans 200 grammes d'acide acétique étendu de 50 grammes d'eau, 20 grammes de la sulfone précédente; et j'ai ajouté peu à peu la quantité théorique de poudre de zinc conformément à l'équation :



Un atome de Zn en se combinant à deux molécules d'acide acétique met en liberté deux atomes d'hydrogène. La solution acétique a pris peu à peu une coloration verte par réflexion, rouge par transparence; la liqueur ayant été ensuite filtrée a conservé la même couleur; un peu de zinc est resté sur le filtre; mais très peu: en augmentant la quantité de zinc, j'ai obtenu de moins bons résultats, d'autant moins que la proportion de zinc était plus forte, et pour deux fois trop de zinc, la solution devenait très sensiblement incolore.

L'eau précipite de la solution acétique précédente une poudre verte qui a donné à l'analyse :

| | |
|------------------------|---------------------|
| Matière | 0,213 ^{gr} |
| H ² O | 0,084 |
| CO ² | 0,4945 |

ou en centièmes :

| | |
|---------|-------|
| H. | 4.38 |
| C. | 63.26 |

La théorie exigerait pour l'éther acétique de la sulfone de la pararosanine que H fût égal à 5,29 et C à 66,66. Cependant le résultat trouvé par l'analyse mérite d'être pris en considération; en effet la réduction ne porte pas uniquement sur le radical AzO²; elle porte également sur le carbinol COH; en outre dans l'opération tout le zinc n'avait pas été dissous, d'où il résulte qu'en même temps que le carbinol s'était converti en CH, tous les radicaux AzO² ne l'avaient pas été en AzH²; dans ces conditions, par l'analyse, on devait trouver trop peu de carbone et trop peu d'hydrogène; c'est ce qui est arrivé. J'ai déjà dit qu'en forçant la dose de zinc la coloration verte diminuait peu à peu jusqu'à disparaître. Je montrerai du reste qu'en agissant ainsi j'ai obtenu la leucobase de la sulfone de la pararosanine. Je vais donc pouvoir en conclure que j'ai bien obtenu l'éther acétique de la sulfone de la pararosanine. MM. Fischer qui ont les premiers appliqué la méthode précédente au triphénylcarbinol trinitré n'ont point publié d'analyses pour les produits qu'ils ont obtenus; ils n'en ont pas moins conclu qu'ils avaient la pararosanine et tous les travaux postérieurs relatifs à ce sujet ont montré qu'ils avaient raison.

La solution acétique concentrée de l'éther acétique de la sulfone de la pararosanine laisse déposer peu à peu une poudre verte cristalline, peu soluble dans le benzène et dans l'alcool. Je n'ai pas

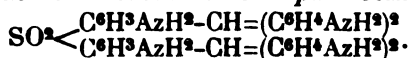
remarqué qu'elle eût un point de fusion bien net, elle se décompose sous l'influence de la chaleur.

Ce que la solution acétique de l'éther précédent a de remarquable, c'est qu'elle teint en vert le coton et la laine sans apprêt; elle teint également la soie; la couleur n'est pas très vive, mais elle résiste au lavage, même à l'eau de savon et à la lumière depuis un mois.

Le corps précédent traité par la potasse en excès donne un précipité blanc un peu rougeâtre, qui doit être la sulfone de la pararosaniline.

J'ai traité un peu de la sulfone du triphénylcarbinol hexanitree par l'étain et l'acide chlorhydrique; j'ai obtenu une matière rouge, qui traitée par la potasse, filtrée et lavée, et ensuite par l'acide acétique cristallisable donnait une substance verte ressemblant à l'éther acétique de la sulfone de la pararosaniline.

Sulfone de la leucobase de la pararosaniline



Cette sulfone se prépare en traitant la solution acétique de la sulfone du triphénylcarbinol hexanitree par le zinc en poudre en excès; lorsque la liqueur ne présente plus qu'une légère teinte rougeâtre on filtre, on ajoute de la potasse en excès, on filtre de nouveau et on lave à l'eau distillée, jusqu'à ce que le liquide qui passe à travers le filtre ne soit plus alcalin; on reprend alors par l'alcool, et on fait cristalliser. Le corps ainsi obtenu n'est guère plus soluble dans l'alcool chaud que dans l'alcool froid; il faut laisser s'évaporer l'alcool à l'air libre; le mieux est de précipiter la solution alcoolique par l'eau et de recommencer une seconde fois cette opération; on obtient alors un corps blanc, prenant peu à peu à l'air une teinte grise; il est malgré tout plus beau que celui qu'on obtient par évaporation de l'alcool.

La combustion a montré que j'avais affaire à la sulfone de la leucobase de la pararosaniline :

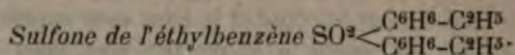
| | |
|------------------------|---------------------|
| Matière | 0,210 ^{gr} |
| H ² O | 0,116 |
| CO ² | 0,546 |

ou en centièmes :

| | Trouvé. | Calculé
pour C ²⁰ H ¹⁰ Az ⁴ SO ² |
|---------|---------|---|
| H | 6.1 | 5.62 |
| C | 70.8 | 71.25 |

Ce corps sous l'influence de la chaleur noircit peu à peu à partir

de 100°, pour se décomposer nettement à une température plus élevée; si on le met en présence de l'acide acétique ou de l'acide chlorhydrique, il ne se colore pas.



Les deux sulfones qui vont suivre, celle de l'éthylbenzène et celle de l'isopropylbenzène ont paru dans le numéro du 4 janvier de cette année des *Berichte*; elles ont été obtenues par MM. Poehl et Eberhard qui les ont préparées en faisant agir à froid le chlorure de sulfuryle sur l'éthylbenzène et l'isopropylbenzène en présence du chlorure d'aluminium.

Je les avais obtenues d'une autre manière vers la fin du mois de mois de novembre et au commencement du mois de décembre dernier. M. Friedel, dont j'ai l'honneur d'être l'élève et qui suit attentivement et avec beaucoup de bienveillance les travaux de tous ses élèves, me permettra d'en appeler à ses souvenirs. D'un autre côté MM. Poehl et Eberhard n'indiquent point le rendement qu'ils ont eu, et j'ai tout lieu de penser par suite de mes études sur ce sujet qu'il a dû être très faible; ils ont seulement dosé le soufre de ces sulfones.

Je prépare la sulfone de l'éthylbenzène en suivant la marche qui sert à obtenir la sulfone de toluène; c'est-à-dire que je dirige des vapeurs d'anhydride sulfurique dans de l'éthylbenzène refroidi par un courant d'eau, jusqu'à ce que son poids ait doublé. Comme il est délicat d'enlever de l'appareil le flacon qui contient l'éthylbenzène pour le porter sur le plateau de la balance, on peut faire de temps en temps une prise d'essai et la traiter par l'eau; si aucun liquide ne surnage, c'est que la réaction est terminée; on verse alors le contenu du flacon dans de l'eau froide; par agitation, on voit apparaître à la surface du liquide un corps qu'on essore à la trompe et que l'on fait cristalliser dans l'alcool; le rendement est de 20 0/0 de l'éthylbenzène employée; il se forme en même temps des acides sulfonés de l'éthylbenzène :

Combustion.

| | |
|----------------------------|-------------|
| Matière | gr
0,232 |
| H ² O | 0,130 |
| CO ² | 0,593 |

ou en centièmes :

| | Trouvé. | Calculé
pour C ¹⁰ H ¹⁴ SO ² . |
|-------------|---------|---|
| H | 6.7 | 6.56 |
| C | 69.7 | 70.07 |

La sulfone de l'éthylbenzène fond à 98°. MM. Poehl et Eberhard ont trouvé 102°. Elle se présente sous la forme de lamelles cristallines très belles, ressemblant à celles de la sulfone du toluène; elle est très soluble dans l'alcool bouillant, moins dans l'alcool froid; elle est également très soluble dans le benzène et dans le chloroforme.



J'ai obtenu cette sulfone en suivant pas à pas la marche qui m'a conduit à la sulfone précédente; le rendement a été de 16 0/0 de l'isopropylbenzène employé; on obtient simultanément des acides sulfonés de l'isopropylbenzène :

Combustion.

| | |
|------------------------|---------------------|
| Matière | 0,313 ^{gr} |
| H ₂ O | 0,212 |
| CO ₂ | 0,8145 |

ou en centièmes :

| | Trouvé. | Calculé
pour C ¹⁰ H ¹² SO ₂ . |
|---------|---------|---|
| H | 7.5 | 7.28 |
| C | 70.97 | 71.5 |

La sulfone de l'isopropylbenzène fond à 96°. MM. Poehl et Eberhard ont trouvé 109°-110°; elle cristallise en prismes très beaux de sa solution alcoolique; elle est très soluble dans le benzène, le chloroforme, etc.

J'ai essayé de préparer la sulfone du métaxylène en opérant comme précédemment; je ne l'ai pas obtenue; il s'est formé un mélange des deux acides sulfonés du métaxylène.

Il serait intéressant, étant donné que tout le monde admet que le groupe SO₂ se met en position para, de répéter les expériences précédentes sur le paraxylène chimiquement pur; le prix de ce dernier corps m'en a empêché. MM. Poehl et Eberhard ont obtenu cette sulfone en faisant réagir le chlorure de sulfuryle sur le paraxylène en présence du chlorure d'aluminium; or on sait que souvent le chlorure d'aluminium change les positions des éléments dans la molécule.

Je noterai pour terminer que je n'ai pas été plus heureux en cherchant à préparer la sulfone du mésitylène.

Conclusions. — En résumé, dans ce travail, j'ai obtenu le pre-

mier et étudié les sulfones : du diphenylméthane, du bromure de benzylidène, du triphenylméthane, du triphenylcarbinol, du triphenylméthane hexanitré, du triphenylcarbinol hexanitré, de la pararosaniline, de la leucobase de cette dernière ; et enfin j'ai obtenu simultanément avec MM. Poehl et Eberhard, mais d'une autre manière, les sulfones de l'éthylbenzène et de l'isopropylbenzène.

(Travail fait au laboratoire de M. Friedel.)

**N° 94. — Sur une nouvelle réaction de la colchicine ;
par M. Ernest BARILLOT.**

En 1885 nous avons, M. Chastaing et moi, signalé une nouvelle réaction de la morphine et de la codéine, cette réaction, en plus de sa sensibilité extrême permet d'isoler un principe bien défini.

Récemment j'ai repris cette étude et j'ai étendu la méthode à la plupart des alcaloïdes. Le mode opératoire est le suivant :

L'alcaloïde, séparé à l'état de base, est broyé avec l'acide oxalique ($0^{sr},25$) et 1 centimètre cube SO^4H^2 . Le mélange, placé dans un petit tube fermé, est maintenu à 120° pendant une heure au bain d'huile.

On retire le tube, on examine la coloration prise par le mélange, on ajoute de l'eau puis de la soude alcoolique en excès.

On obtient les caractères résumés dans le tableau suivant (1).

| ALCALOÏDE. | COLORATION
à froid. | COLORATION
après chauffage. | OBSERVATIONS. |
|------------------|------------------------|--------------------------------|--|
| Strychnine..... | Incolore. | Incolore, l'addi- | La caféine est précipitée en blanc par les alcalis ; ce précipité est soluble dans le chloroforme. La cinchonine fournit un précipité blanc soluble dans l'éther. L'addition d'eau ne donne aucune modification ; l'addition d'alcali met en liberté l'alcaloïde inaltéré dont on peut de nouveau déterminer les propriétés. |
| Caféine..... | Idem. | tion d'eau ne | |
| Quinine..... | Idem. | produit rien de | |
| Cinchonine..... | Idem. | particulier. | |
| Cocaine..... | Idem. | Idem. | |
| Conicine..... | Idem. | Brun clair. | La soude produit un trouble blanc soluble dans un excès. |
| Picoline..... | Idem. | Idem. | |
| Sparteïne..... | Idem. | Idem. | |
| Pilocarpine..... | Idem. | Idem. | |
| Théobromine..... | Idem. | Idem. | |
| Atropine..... | Idem. | Idem. | Reste jaune brun par addition d'alcali. |

(1) Voy. E. BARILLOT, *Traité de chimie légale* (sous presse chez Gauthier-Villars), p. 48, 169 et 188 à 193.

| ALCALOÏDES. | COLORATION
à froid. | COLORATION
après chauffage. | OBSERVATIONS. |
|--------------------|------------------------|---|---|
| Colchicine | Jaune d'or. | Brun foncé tirant
sur le rouge
non modifié par
addition d'eau. | La solution aqueuse traitée par
un alcali, puis réacidifiée par
l'acide acétique, abandonne un
principe jaune, soluble dans
le chloroforme. Le chloroforme
l'abandonne sous forme de
poudre jaune se colorant en
rose framboise par l'acide ni-
trique de $D = 1,4$. |
| arcotine..... | <i>Idem.</i> | Brun noir. | L'addition d'alcali produit une
coloration noirâtre. |
| Quinoléine..... | Jaune rouge. | Brun rouge. | L'addition de soude précipite
une huile identique à la qui-
nooléine. |
| Nicotine..... | <i>Idem.</i> | Brun clair. | Se comporte comme la quino-
léine. |
| Pyridine..... | <i>Idem.</i> | Brun rouge. | |
| Aspidospermine.... | Brun jaune. | Noirâtre. | Par addition d'alcali on ne per-
çoit pas de différence. |
| Picrotoxine..... | <i>Idem.</i> | Noire. | On perçoit une odeur aromatique. |
| Ergotine..... | <i>Idem.</i> | <i>Idem.</i> | |
| Hyoscyamine..... | Gris. | Jaune. | Jaune par addition d'eau et d'al-
cali. |
| Digitaline..... | Brun noir. | <i>Idem.</i> | Rien de particulier. |
| Brucine..... | Rouge fugace. | Jaune sale. | Devient jaune par addition d'eau,
non enlevée par le chloroforme
en solutions acides ou alcali-
nes. |
| Morphine..... | Bleu clair. | Rouge brun. | Par addition d'une grande quan-
tité d'eau virage au bleu, quel-
quefois. A cette solution on
ajoute KOH et de l'alcool; on
acidifie, on agite avec chloro-
forme, il se colore en bleu;
avec l'éther il se colore en
rouge violacé. |
| Codéine..... | Bleu pur. | Bleu verdâtre. | Ces dissolvants évaporés laissent
déposer le bleu de morphine.
<i>Idem.</i> |

En somme, ces réactions caractérisent nettement la morphine, la codéine et la colchicine, mais ne donnent que des indications vagues pour les autres alcaloïdes.

Nous avons décrit en 1885 la façon de rechercher la morphine et la codéine par ce procédé.

Pour faire la réaction de la colchicine, après avoir retiré du bain le tube contenant le mélange sulfurique oxalique, on y ajoute un peu d'eau, le mélange devient jaune limpide, puis rouge par addition d'alcali.

On acidifie légèrement par l'acide acétique, la coloration rouge disparaît, elle est remplacée par une coloration jaune pâle.

En agitant la liqueur avec du chloroforme, celui-ci se charge d'une matière colorante jaune; évaporé sur un verre de montre, il abandonne des flocons ou un résidu jaune résinoïde qui, traité par l'acide nitrique de densité 1,4, donne une coloration rose violacé. L'acide sulfurique concentré colore ces résidus chloroformiques en rouge framboise pur fugace.

L'addition de nitre à la solution sulfurique colore en rouge, qui vire aussitôt au jaune verdâtre, mais si on saupoudre le résidu de nitre avant l'addition d'acide sulfurique, la coloration rouge violacé est plus nette que celle obtenue avec l'acide nitrique de densité 1,4.

Souvent le chloroforme ne se charge pas de toute la matière colorante formée, il reste des flocons légers qui nagent dans la liqueur; on filtre alors à la trompe sur un très petit filtre de papier Berzélius placé sur un disque de porcelaine (de 0,02 à 0,03).

Ce filtre, chargé de la matière résinoïde, est séché; il suffit pour obtenir la réaction de le découper en fines bandelettes et de les projeter dans les réactifs cités.

Aucune ptomaïne ne nous a fourni de semblables résultats.

En général, les ptomaïnes dans ces conditions laissent former des bases pyridiques qui, mises en liberté par un alcali, dégagent une odeur *sui generis* rappelant soit la quinoléine, soit la corne brûlée.

On se souvient que dans l'affaire R., une contre-expertise pratiquée par MM. Schützenberger, Ogier, Pouchet, Brouardel, Vulpian, révéla la formation dans les cadavres en putréfaction d'une ptomaïne, présentant les réactions de la colchicine un peu atténuées, l'emploi de cette réaction eut sans doute évité toute hésitation.

Il est fort probable que, dans cette réaction, la colchicine est transformée en produit voisin (colchicéine-colchirétine) plus ou moins condensé, mais dans lequel les propriétés du noyau chimique restent perceptibles bien qu'un peu atténuées.

Avec 1 milligramme de colchicine, cette réaction peut être répétée dix fois, elle est d'une grande sensibilité et permet de conserver la pièce à conviction.

N° 95. — Nouvelle méthode de dosage de l'acide salicylique et des salicylates; par M. L. BARTHE.

Le dosage de l'acide salicylique et des salicylates métalliques, d'après l'exposé qui en est fait dans les traités classiques, est une

opération assez difficile à exécuter. On est bientôt découragé par la longueur des méthodes, et les résultats obtenus pour un même sel sont inconstants. Je me suis appliqué à trouver un procédé de dosage exact et rapide des salicylates; il peut servir à l'essai des salicylates alcalins et terreux dont les chlorures sont solubles, et de quelques autres salicylates appartenant aux séries supérieures. Il y a cependant des restrictions à apporter dans l'analyse de quelques salicylates. Quant aux salicylates d'alcaloïdes, la méthode volumétrique que j'ai indiquée antérieurement (1) fournit des résultats très rigoureux.

Acide salicylique. — Le nouveau mode de dosage a pour point de départ l'expérience suivante :

J'ai pris :

| | |
|------------------------------------|---|
| Acide salicylique cristallisé..... | 1 ^{er} ,38 (soit 1/100 d'équivalent) |
| Eau distillée bouillante..... | 40 à 50 centimètres cubes |
| Phtaléine à 1/30°..... | 3 gouttes |

Le mélange a été saturé au point exact de la neutralité, par de la soude normale : il a fallu employer 10 centimètres cubes ; l'acide salicylique est absolument pur.

A la solution de salicylate de soude ci-dessus, résultant du titrage de l'acide salicylique à l'aide de la soude normale, on a ajouté 2 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, et évaporé à siccité au bain-marie à 50-60°, jusqu'à disparition de toute apparence de vapeur. Le résidu, repris par 40 ou 50 grammes d'eau bouillante, a exigé 10 centimètres cubes de soude normale pour la neutralisation de l'acide salicylique redevenu libre.

Par conséquent, l'action prolongée d'un léger excès d'acide chlorhydrique, et à une température peu élevée (50-60°), n'altère pas l'acide salicylique, qui se retrouve en totalité.

Le mode de dosage décrit ci-dessus s'applique à l'analyse de l'acide salicylique amorphe ou cristallisé que l'on trouve dans le commerce. Il a déjà été décrit par Schmidt (2).

Salicylate de soude. — La méthode volumétrique s'applique très bien à l'analyse d'un salicylate de soude (équivalent = 160). 1^{er},6 (1/100 d'équivalent) de ce sel sont mis dans une capsule avec 20 grammes d'eau. Après dissolution, on ajoute 2 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, on évapore à siccité à 50-60° jusqu'à disparition de toute vapeur. Si le résidu, repris par 40 à 50 centi-

(1) *Comptes rendus de l'Institut*, t. 115, p. 1085; 1892.

(2) *Pharm. Chem.*, t. 2, p. 889; 1889.

mètres cubes d'eau bouillante, exige pour la saturation 9^{gr},8 de soude normale, c'est que le sel analysé contient 98 0/0 de salicylate de soude réel.

Dosage de l'acide et de la base. — La méthode ci-dessus, légèrement modifiée, permet d'effectuer, dans la même opération et d'une façon rapide, le dosage de l'acide et de la base. On observe, en effet, que le dosage du chlore par le procédé de Mohr n'est pas entravé par la présence d'un salicylate, et que l'indicateur chromate se révèle avant toute précipitation du salicylate d'argent. Pour le démontrer, j'ai pris :

| | |
|---------------------------------|---------------------|
| Salicylate..... | 0 ^{gr} ,20 |
| Eau..... | 10 |
| Acide chlorhydrique à 1/10..... | 2 |

Le tout a été évaporé à siccité à 40-50° dans une large capsule à fond plat jusqu'à disparition de toute vapeur d'acide chlorhydrique. Après addition de 100 grammes d'eau environ, avec 2 ou 3 gouttes de phtaléine, j'ai ajouté de la potasse N/10, bien exempte de chlorures, jusqu'à virage au rose de la phtaléine.

1^{cc} de potasse N/10 correspond à 0^{gr},0138 d'acide salicylique.

La solution, teintée en rose, est décolorée en y plongeant un tube de verre imprégné d'acide nitrique au 1/10 : on ajoute 2 ou 3 gouttes d'une solution concentrée de chromate jaune de potasse, puis de la liqueur d'azotate d'argent N/10 jusqu'à formation permanente de la couleur rouge brique du chromate d'argent. On dose ainsi le chlore combiné au métal du salicylate, et par suite l'oxyde métallique lui-même :

1 centimètre cube de AgAzO³ N/10 correspond à :

| |
|-----------------------------------|
| 0 ^{gr} ,0047 de potasse, |
| 0,0031 de soude, |
| 0,0028 de chaux, etc. |

Salicylates alcalins. — Cette méthode rapide de dosage de l'acide et de la base s'applique à l'analyse des salicylates *alcalins*

Dans le cas du *salicylate d'ammoniaque*, la phtaléine ne convient pas comme indicateur. Il faut employer la teinture de tournesol sensible pour mesurer l'acide salicylique à l'aide de la solution alcaline de potasse ou de soude N/10. Pour doser l'ammoniaque du salicylate, on fait une nouvelle évaporation avec 0^{gr},20 du même sel, 10 gouttes d'acide chlorhydrique et 5 à 6 grammes d'eau. On

sature complètement le résidu en versant le nombre de centimètres cubes de solution alcaline N/10 employé dans la première opération, et on procède au titrage par la liqueur de AgAzO_3 N/10.

Salicylates des terres alcalines. — La méthode s'applique également bien à l'analyse de tous les salicylates des terres alcalines, soit qu'on ait affaire à des salicylates *neutres* ou à des salicylates *basiques*.

Elle peut encore servir à *déterminer la solubilité des salicylates*. Ainsi 20 centimètres cubes de solution aqueuse saturée d'un *salicylate de magnésie* $(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2\text{Mg} + 4 \text{H}_2\text{O} = 370$, ont donné :

| | | |
|---|-----------------------|-----------------------------------|
| Acide salicylique..... | 0 ^{gr} ,1366 | } moyenne : 0 ^{gr} ,0203 |
| Magnésie (par liqueur d'argent)..... | 0,0206 | |
| Magnésie (par précipité de phosphate ammoniac-magnésium et dosage de l'acide phosphorique)..... | 0,0201 | |

La théorie indiquerait pour 0^{gr},0203 de magnésie, 0^{gr},140 d'acide salicylique, c'est-à-dire $\frac{74,6 \times 0,0203}{10,8}$; on a obtenu 0^{gr},137, d'où solubilité p. 100 :

$$(0,140 + 0,0203) \times 5 = 0^{gr},8015.$$

De même, 100 centimètres cubes de solution saturée d'un *salicylate de strontiane neutre* $(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2\text{Sr} + 2\text{H}_2\text{O} = 397,5$, préparé par moi renfermaient :

| | |
|-----------------------------|----------------------|
| Acide salicylique..... | 1 ^{gr} ,325 |
| Strontiane..... | 0,505 |
| Soit une solubilité de..... | 1,830 |

En cherchant la solubilité d'un *salicylate de strontiane basique*, $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3\text{Sr} + 2\text{H}_2\text{O} = 259,5$, préparé à froid, en prenant deux équivalents de strontiane caustique hydratée et 1 équivalent d'acide salicylique, je suis arrivé à un résultat intéressant.

0^{gr},20 de ce salicylate basique, introduits dans une capsule avec 10 centimètres cubes d'acide oxalique N/10 (soit 0,05175 de strontiane), ont été portés à l'ébullition avec 20 à 25 grammes d'eau et 2 gouttes de phtaléine. Pour amener la couleur rose (sursaturation), il a fallu employer 1^{cc},8 de KOH N/10, qui, retranchés de 10 centimètres cubes d'acide oxalique, fixent à 8^{cc},2 la quantité d'acide oxalique employée à la saturation de la strontiane *libre*, soit :

$$8,2 \times 0,005175 = 0,04243.$$

Le dosage direct de la strontiane *totale* dans 0^{gr},20 de ce même salicylate par la liqueur de $\text{AgAzO}^3\text{N}/10$ a donné 0^{gr},0851. Il y a donc dans ce salicylate moitié strontiane libre.

100 centimètres cubes de solution saturée contiennent :

| | |
|-------------------------|-----------------------|
| Acide salicylique | 1 ^{gr} ,3418 |
| Strontiane totale..... | 0,5343 |
| | <hr/> 1,8761 |

dont strontiane caustique libre = 0^{gr},0254 (mesurée directement à l'aide de la solution d'acide oxalique titré). Ce qui correspond à la *dissolution d'un salicylate monométallique* avec léger excès de base.

D'après l'analyse des salicylates basiques des terres alcalines, il ne paraît pas bien démontré qu'il existe réellement des salicylates basiques. Le deuxième équivalent de base soi-disant combiné se carbonate à l'air et à la longue, et il n'entre en dissolution dans l'eau, comme je viens de le montrer, que du salicylate neutre avec un peu de terre caustique. Les salicylates terreux basiques ne seraient donc que des mélanges de salicylates neutres et de terres alcalines dans des proportions variables, suivant la durée et les conditions du lavage. Ce sont donc des produits mal définis.

Le dosage de l'oxyde dans les *salicylates de manganèse et de bismuth* se fait mieux et plus rapidement en opérant de la manière suivante :

On calcine dans une petite capsule 0^{gr},50 de salicylate, en prenant la précaution de retirer à plusieurs reprises la capsule du feu, la combustion se faisant mieux et plus régulièrement. Puis, à deux ou trois reprises, on ajoute quelques cristaux de nitrate d'ammoniaque. Il se dégage d'abord des vapeurs ammoniacales, puis des vapeurs nitreuses qui assurent la transformation complète en oxyde.

Le dosage de l'acide salicylique dans les *salicylates de manganèse et de bismuth* se fait bien en introduisant dans une capsule 1 gramme de salicylate avec 4 grammes de carbonate de soude et 25 grammes d'eau. Le tout est porté à l'ébullition et abandonné pendant plusieurs heures. On amène le mélange au volume exact de 100 centimètres cubes; puis sur 20 centimètres cubes (soit 0^{gr},2 de salicylate) de la liqueur filtrée, on dose l'acide salicylique après évaporation avec un excès d'acide chlorhydrique et complète dessiccation.

Cette méthode n'est pas applicable au dosage de l'acide dans les

salicylates de zinc et plomb. Pour ces deux composés, il faudrait recourir aux méthodes générales.

Salicylate de mercure $C^7H^4O^3Hg = 336$. — Pour doser volumétriquement le mercure dans ce sel, j'ai dû modifier profondément le procédé indiqué.

0^{gr},336 (soit 1/1000 d'équivalent) de salicylate de mercure sont dissous dans 20 centimètres cubes de KOH N/10. On ajoute 4 à 5 grammes d'acide chlorhydrique pur, et on fait évaporer à siccité à la température de 40-45°. Le résidu doit être blanc. On est averti que la température a été trop élevée, et la dessiccation trop prolongée, par la présence de point rouges ou jaunes d'oxyde de mercure. Les résultats ne sont concordants pour l'acide salicylique qu'à la condition de ne pas dépasser 40-45°. La masse sèche, formée d'acide salicylique libre et de bichlorure de mercure, a été dissoute dans 40 centimètres cubes de solution N/5 d'iodure de potassium (1 centimètre cube de cette solution = 0^{gr},01 de Hg). On a ajouté 1 goutte de phtaléine, et on a saturé par KOH N/10 jusqu'à coloration rose. On a employé 7^{cc},2; $7,2 \times 0,0138 = 0,09936$. La théorie d'un sel pur indiquerait 0,136.

On a détruit la couleur rose par 1 goutte d'acide chlorhydrique très étendu; puis on a versé de la dissolution N/10 (soit $\frac{13^{\text{gr}},55}{1000}$) de bichlorure de mercure jusqu'à production de précipité rouge persistant.

1^{cc} de cette solution = 1^{cc} de KI N/5.

Il a fallu employer 21^{cc},5 qui, soustraits des 40 centimètres cubes d'iodure de potassium, donnent 18^{cc},5 de solution d'iodure de potassium consommés par 0^{gr},336 de salicylate de mercure pour faire de l'iodure double de mercure et de potassium; par conséquent 0^{gr},336 de ce salicylate de mercure contiennent : $18,5 \times 0,01 = 0,185$ de mercure.

La théorie pour un sel pur indiquerait 0^{gr},20.

Le sel examiné contenait $\frac{(0,09936 + 0,185) \times 100}{0,336} = 84,3$ 0/0 de salicylate de mercure pur.

Le dosage du mercure par le procédé classique, au moyen de la chaux sodée, donne, avec le salicylate, les mêmes résultats que l'analyse volumétrique.

Les *salicylates d'alcaloïdes* peuvent être dosés très exactement par la méthode volumétrique de M. Léger, avec les modifications que j'ai indiquées antérieurement. Seuls, parmi les salicylates

habituellement employés en thérapeutique, les salicylates d'atropine, de narcotine et de pilocarpine ne pourraient être analysés par ce procédé.

En terminant, j'ajouterai que ce nouveau mode de dosage de l'acide et de la base dans les salicylates métalliques, s'applique également très bien au titrage de l'acide benzoïque et du métal dans les *benzoates alcalins*.

CHIMIE INDUSTRIELLE.

N° 96. — Sur une cause de perte de chaleur dans les chaudières.

M. Lewes, professeur au « Royal Naval Collège », vient de faire une intéressante conférence (*Engineering*, avril 1894), portant sur trois sujets différents : 1° sur une cause spéciale de perte de chaleur dans les chaudières ; 2° sur la combustion spontanée de la houille en tas ; 3° sur la corrosion des plaques de fer et d'acier des navires, au voisinage des foyers des chaudières à vapeur. On en a résumé ici les principaux points.

I. — On sait que la chaleur pratiquement utilisée à la vaporisation de l'eau est, pour un combustible donné, inférieure de plus de 40 0/0 à la chaleur produite calculée ou à celle résultant d'essais calorimétriques.

Les facteurs essentiels de ce déchet sont : le rayonnement des surfaces, l'admission irrégulière de l'air, les incrustations ; mais il faut y ajouter le refroidissement des flammes, venant au contact des parois relativement froides des appareils d'évaporation. Dès 1876, Heumann observa qu'en plongeant une barre froide de métal dans une flamme, les gaz s'éteignaient dans son voisinage immédiat, en créant ainsi une zone de combustion nulle, dont l'épaisseur diminue à mesure que la barre s'échauffe. Or, en faisant l'analyse des gaz sortants des foyers des chaudières, on trouve toujours une certaine proportion d'éléments non brûlés. Leur existence est certainement due à ce que la flamme, dont la température dépasse 1000°, se refroidit au contact des parois de la chaudière qui, dans les conditions normales, sont tout au plus à 200°. Il en résulte, le long des plaques du générateur, une couche de gaz, dans laquelle

la combustion s'arrête, d'où une première déperdition. De plus, cette couche est mauvaise conductrice et retarde la transmission de la chaleur, ce qui amène encore une diminution d'effet.

Pour se rendre compte de la proportion et de la composition des éléments ainsi inutilisés, M. Lewes a employé un vase de cuivre étamé, qui porte, à 25 millimètres au-dessous de sa base, un faux fond, percé au centre d'une ouverture de 63 millimètres de diamètre. Un tube de 3 millimètres de diamètre est fixé sur la paroi de ce compartiment inférieur. Dans le vase, on met un poids déterminé d'eau à 0°, et l'on chauffe au moyen d'un bec Bunsen, dont la flamme bien réglée passe à travers le trou du faux fond. Les produits de la combustion aspirés par le petit tube, passent sur du chlorure de calcium fondu et de la potasse, puis arrivent dans un tube où l'on peut prélever un échantillon pour doser l'oxygène contenu.

L'acétylène est estimé à l'aide de deux flacons à nitrate d'argent ammoniacal. A la suite, se trouvent un tube de palladium et asbeste, chauffé à 220° dans un bain de paraffine, des tubes à chlorure de calcium et potasse pour retenir la vapeur d'eau et l'acide carbonique provenant de la combustion de l'hydrogène, enfin un tube de combustion platine et ponce, fortement chauffé, avec les appareils pour déterminer l'eau et l'acide carbonique de la combustion du méthane. En dernier lieu, les flacons aspirateurs.

On chauffa avec une flamme Bunsen et une flamme lumineuse, en plaçant le fond du vase respectivement à 12 millimètres au-dessus de la zone interne de la flamme, puis au contact de la pointe seulement.

| GAZ RECUEILLIS. | FLAMME BUNSEN. | | FLAMME BRILLANTE. | |
|-----------------------|----------------|---------------|-------------------|---------------|
| | Zone interne. | Zone externe. | Zone interne. | Zone externe. |
| Air..... | 75.75 | 79.19 | 77.52 | 69.41 |
| Vapeur d'eau..... | 13.47 | 14.39 | 11.80 | 19.24 |
| CO ² | 2.99 | 5.13 | 4.93 | 8.38 |
| CO..... | 3.69 | 0.00 | 2.45 | 2.58 |
| Gaz des marais..... | 0.51 | 0.31 | 0.95 | 0.39 |
| Acétylène..... | 0.04 | 0.00 | 0.27 | 0.00 |
| Hydrogène..... | 3.35 | 0.18 | 2.08 | 0.00 |
| | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 |

Ces analyses montrent bien que si la combustion des gaz n'est

pas terminée avant la rencontre de la partie froide, il y a un déchet assez considérable.

M. Lewes évalue les pertes de ce chef, dans les chaudières tubulaires, à 10 0/0 du pouvoir évaporatoire du combustible, en faisant le raisonnement suivant :

La houille peut être considérée comme formée de carbone fixe, d'hydrocarbures ressemblant beaucoup à la paraffine solide, de combinaisons de C avec H, O et Az.

Les échanges de chaleur qui ont eu lieu pendant la formation de ces substances restant inconnus, il est difficile d'en calculer le pouvoir calorifique, aussi la pratique donne-t-elle des résultats différents de ceux des calculs et des essais calorimétriques. Ces derniers, très souvent, indiquent un pouvoir évaporatoire plus élevé que le calcul; les hydrocarbures seraient dans ce cas endothermiques; leur décomposition dégage de la chaleur au lieu d'en absorber. Mais les résultats pratiques sont toujours bien inférieurs encore à ceux du calcul, et la différence est évidemment due à l'ensemble des causes mentionnées plus haut.

Si l'on prend des houilles à longue flamme, et le coke qu'elles fournissent, en comparant les poids d'eau évaporés, on trouve que pour le coke, ces poids sont plus approchés de 10 0/0 des chiffres calculés, que cela n'a lieu pour les houilles. Or, la seule différence tient à la longueur de la flamme. Il est donc loisible de penser que ces 10 0/0 sont dus à l'élimination des pertes par extinction et formation de zone non conductrice.

Le tableau suivant reproduit les chiffres trouvés :

| | Évaporation 0/0
du chiffre calculé. |
|----------------------------|--|
| Houille de Nottingham..... | 71.56 |
| Houille de Yorkshire..... | 70.30 |
| Coke de Nottingham..... | 81.03 |
| Coke de Yorkshire..... | 80.62 |

Pour passer de la théorie à la pratique, et réduire ces pertes, M. Lewes propose de construire les conduits et les boîtes à feu, avec des tubes ou des anneaux accolés, reliés par des brides, se prolongeant à l'intérieur des tubes; la partie interne plongeant dans le liquide. De cette façon, les parties en saillie extérieurement s'échauffent et permettent à la combustion de s'effectuer, et en même temps, en vertu de la conductibilité du métal partiellement immergé, elles ne brûlent pas. On peut du reste les entourer de briques réfractaires qui tout en s'échauffant, les protègent contre le choc direct de la flamme.

Un essai comparatif avec un conduit ainsi construit, donna 6,2 0/0 de gain sur un conduit de forme ordinaire.

II. *Combustion spontanée de la houille en tas.* — M. Lewes, dès 1890, combattant l'ancienne théorie de l'oxydation du soufre des pyrites, a annoncé que le phénomène était dû à ce que le carbone du charbon absorbe de l'oxygène, chimiquement plus actif que celui de l'atmosphère à cause de sa compression dans les pores.

Réagissant sur les hydrocarbures, il se produit ainsi de la chaleur, qui ne pouvant se dégager à cause de la grande quantité de matière non conductrice enveloppante, amène un accroissement rapide de température excitant à son tour l'action chimique, de sorte que parfois on arrive à l'embrasement.

La combustion récente d'un grand dépôt de houille à gaz a fourni à l'auteur une occasion d'examiner les gaz qui en résultent.

L'odeur, presque identique à celle qui accompagne la carbonisation superficielle du bois, était manifestement due à des matières organiques ; elle se distinguait par une petite quantité d'hydrogène sulfuré.

Un tube enfoncé auprès de la partie échauffée fournit les gaz qu'on aspira et dont la composition fut :

| | |
|--------------------------------|--------------|
| CO ₂ | 13.15 % |
| CO..... | 4.00 |
| O..... | 1.31 |
| Hydrocarbures non saturés..... | 0.00 |
| Hydrocarbures saturés..... | 5.10 |
| Hydrogène sulfuré..... | traces dist. |
| Acide sulfureux..... | 0.00 |
| Az..... | 76.44 |
| | 100.00 |

Dans l'intérieur du tube se dépose beaucoup d'huile légère et d'eau. L'huile distille à 92° et a l'odeur du naphte.

L'eau et l'acide carbonique semblent bien démontrer que la chaleur est un effet de l'oxydation de H et C, et non du soufre ; de plus, dans ce dernier cas, on aurait trouvé de l'acide sulfureux et l'hydrogène sulfuré n'aurait pu se former.

III. *Corrosion des plaques de fer et d'acier au voisinage des foyers de chaudières.* — Il est reconnu que dans les navires en fer ou en acier, la rouille attaque plus énergiquement les tôles (surtout d'acier) dont la température s'élève en raison de leur proximité des foyers. Est-ce une action purement chimique, favorisée par la chaleur, ou bien est-on en présence d'une action galvanique provoquée par la différence de température de portions juxtaposées du même métal ?

Pour s'en assurer, on installa à la surface d'eau contenue dans de grands vases en verre trois plaques d'acier Bessemer, trois de fer au bois, et trois d'acier Martin, la première plaque de chaque catégorie étant maintenue à 9°, la seconde à 15°,6 et la dernière à 29°.

Après 79 jours d'exposition à l'air humide, on détermina les poids de rouille formés, en grammes :

| | 9°. | 15°6. | 29°. |
|---------------------|------|-------|------|
| Acier Bessemer..... | 0,33 | 0,23 | 0,20 |
| Siemens-Martin..... | 0,40 | 0,13 | 0,13 |
| Fer au bois..... | 0,40 | 0,17 | 0,13 |

L'élévation de température n'amène donc pas l'accélération de l'action chimique.

Dans un navire, les tôles externes et internes sont en contact métallique par les entretoises, et l'eau de la cale fournit une solution saline à travers laquelle peut circuler un courant. On peut donc imaginer que l'air humide et chaud agissant sur les tôles près des foyers, a comme effet de produire, avec l'aide des plaques froides en contact avec l'eau de mer, un courant galvanique, dans lequel les plaques chaudes rempliront l'effet de métal positif, et se corrodent.

Cette hypothèse a été vérifiée. Un fil d'acier est coupé en deux parties égales; une extrémité de chaque segment est plongée dans de l'eau salée, contenue dans la courbure d'un grand tube en U, les autres bouts sont réunis par un galvanomètre. En soufflant de l'air chaud et humide dans l'une des branches du tube en U, on crée un fort courant allant, au travers de l'eau salée, de la branche dans l'air humide chaud, à celle qui est dans l'air normal. Ce métal chaud devient positif, et l'on voit qu'il se corrode avec une grande rapidité.

Il faut encore ajouter à cette cause la production de gaz corrosifs résultant de l'action de l'eau de mer sur les escarbilles, lors du décrochage des grilles, qui accéléreront encore l'attaque. KN.

N° 97. — Blanchiment et épuration des petits suifs résidus de la boucherie; par M. L. VIROLLEAUD.

Les petits suifs qui font l'objet du présent travail s'obtiennent par le traitement des différents résidus d'abattoir que les bouchers abandonnent à leurs garçons.

Aux abattoirs de la Villette, ces résidus, qui contiennent en assez grande quantité des panses et des intestins de mouton, des petits morceaux de tissu graisseux et des intestins de bœuf, des foies, etc., le tout mélangé de sang et d'excréments, portent le nom de nivet.

La quantité en est assez variable, mais peut être prise en moyenne à environ 3,000 à 5,000 kilogrammes par jour.

Le rendement en petit suif est également fort changeant, suivant le plus ou moins de soins des garçons dégraisseurs, et aussi suivant la quantité plus ou moins grande d'eau qu'ils arrivent à faire peser avec leurs tonneaux.

Ce rendement peut varier de 5 à 6 0/0 jusqu'à 10, 12 0/0 et même au delà.

On traite ces matières, aussitôt arrivées à l'usine, dans des cuves en bois ayant au fond un serpentín en cuivre, percé de trous pour l'introduction de la vapeur.

Chaque cuve a un volume d'environ 400 litres et l'on cuit 150 kilos de déchet par opération.

Une fois la cuve chargée, on y fait couler 200 litres d'eau, rendue légèrement acide par l'addition de 2 0/0 environ d'acide sulfurique ordinaire à 53° B. et le tout est porté à l'ébullition à l'aide de la vapeur injectée.

Cette addition d'acide a pour but de faciliter le départ de la graisse contenue dans les tissus, en coagulant ceux-ci. De cette manière, on ne laisse que très peu de corps gras dans les résidus de l'opération.

Une fois la masse en ébullition, on modère l'introduction de la vapeur, afin de maintenir une température de 80-90°, en ayant grand soin d'éviter les mouvements tumultueux du liquide, qui produiraient infailliblement l'émulsion de la graisse.

On remue de temps en temps toute la masse avec des outils appropriés, on maintient la cuisson pendant deux heures environ, puis on couvre les cuves et on laisse le tout en repos jusqu'au lendemain.

On enlève alors, avec un cassin en cuivre, la graisse qui s'est séparée de l'eau. Le résidu insoluble, qui est au fond des cuves, constitue, une fois séché, une bonne matière azotée pour engrais.

Le petit suif ainsi obtenu a une odeur assez fade et désagréable et surtout une coloration verte des plus tenaces.

Ces deux défauts en rendent la vente très difficile.

J'ai entrepris différents essais pour le rendre plus marchand, — lavages acides ou alcalins, traitement au bichromate de potasse,

en solution acide, à l'acide sulfureux gazeux, — sans résultats. Le seul traitement qui m'ait donné des résultats satisfaisants est le traitement au permanganate de potasse acide. Après cette épuration, on obtient un petit suif blanc et ayant bon goût, qui s'est toujours vendu facilement.

Le travail se fait comme suit :

On prend 300 kilogrammes de la graisse à blanchir et on la fait fondre en présence de l'eau, à l'aide de vapeur amenée au fond de la cuve par un serpentín percé de trous.

Une fois le tout bien chaud, on ajoute dans la masse, en brassant énergiquement, et par 100 kilogrammes de graisse traitée, 1 kilogramme de permanganate de potasse humecté d'eau et additionné d'environ 300 grammes d'acide sulfurique.

On a soin de préparer ce réactif un peu à l'avance, afin que l'acide sulfurique déplace une partie de la potasse du permanganate.

Sous l'influence de l'action oxydante de ce réactif, les matières colorantes et odorantes de la graisse sont détruites. Celle-ci ne subit aucune altération et le petit suif prend une bonne odeur de graisse à l'eau.

Le traitement terminé, on laisse le tout reposer dans un endroit chaud jusqu'au lendemain.

Le suif purifié est alors décanté. On néglige le peu de fonds qui se trouve juste à la surface de l'eau ; du reste, la quantité de ce déchet est très faible.

Le blanchiment est bien réussi lorsque ce dépôt est de couleur noire, il est moins parfait quand il est de couleur chocolat.

Le suif clair ainsi obtenu ne retient pas plus de 2 0/0 d'eau et d'impuretés insolubles dans le sulfure de carbone, et, par suite, est marchand.

Les premières opérations réussissent quelquefois difficilement, mais, l'expérience aidant, on apprend vite le tour de main nécessaire à la réussite et on obtient alors des résultats très satisfaisants.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU VENDREDI 11 MAI 1894.

Présidence de M. SCHEURER-KESTNER, président.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Est proposé pour être membre résident :

M. DARZENS, préparateur à l'École polytechnique, 4, rue de la Bastille, présenté par MM. GRIMAUX et BÉHAL.

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. LÉON FRANCK, chimiste à Esch-sur-l'Alzette (Luxembourg), présenté par MM. FRIEDEL et BÉHAL ;

M. MASSOL, professeur à l'École supérieure de pharmacie de Montpellier, présenté par MM. ENGEL et BÉHAL ;

M. ASTRE, professeur agrégé à l'École supérieure de pharmacie de Montpellier, présenté par MM. ENGEL et BÉHAL ;

M. IMBERT, chargé de cours à l'École supérieure de pharmacie de Montpellier, présenté par MM. ENGEL et BÉHAL.

M. LE PRÉSIDENT dit que M. Friedel a reçu pour la Société chimique de Paris le télégramme suivant :

Bucharest, 8 mai.

« A l'occasion de la fête de l'anniversaire de la mort de Lavoisier, la Société des sciences physiques vous prie de transmettre nos meilleurs vœux de prospérité à la Société de chimie et de recevoir comme savant et philoroumain nos meilleurs vœux.

« *Président : MARIN.* »

M. FRIEDEL a répondu télégraphiquement à M. Marin, président de la Société physico-chimique de Bucharest :

« Très sensible à vos bons vœux, vous adresse remerciements cordiaux pour Société chimique et pour moi. Nous aussi fêtons la grande mémoire de Lavoisier. Statue sera élevée à Paris comme à Bucharest. »

M. LE PRÉSIDENT ajoute que c'est une nouvelle preuve des points

d'attache qui nous relient aux savants et aux étudiants roumains, et que nous ne pouvons qu'être très reconnaissants de manifestations aussi sympathiques pour notre pays, nous venant à propos du centenaire de notre grand Lavoisier.

M. SCHEURER-KESTNER a reçu pour la Société chimique le télégramme suivant :

Moscou, 11 mai.

« Les membres de la section chimique de la Société impériale des Amis des sciences naturelles de l'anthropologie, de l'ethnographie de Moscou, réunis le jour du centième anniversaire de la mort du grand Lavoisier, en séance commémorative, envoient à la Société de chimie française leurs salutations amicales et expriment leur désir de participer à l'œuvre que les chimistes français trouveront la plus digne de cette gloire de leur pays.

« *Vice-président de la section,*

« KONOVALOFF.

Secrétaire,

SPERANSKY. »

Le président de la Société chimique a répondu télégraphiquement à cette dépêche par des remerciements et en exprimant l'espoir que Lavoisier aura bientôt sa statue.

Il fait connaître à ce propos que M. Grimaux a demandé à l'Académie des sciences, dans sa dernière séance, de proposer l'érection d'une statue au fondateur de la chimie moderne et que cette idée a été favorablement accueillie par les membres de l'Académie. La Société chimique tout entière s'associera certainement à cette œuvre avec le plus vif empressement.

M. LE PRÉSIDENT invite les membres de la Société à s'unir à lui pour mener à bien la souscription qu'il a entreprise en faveur de la Société. Il a fait imprimer, après l'avis du Conseil de la Société, la lettre qu'il a adressée aux souscripteurs; il y a joint la liste de ceux qui ont répondu à son appel.

M. LAUTH, persuadé qu'il exprime les sentiments de la Société, remercie sincèrement M. le Président pour les magnifiques résultats auxquels il est arrivé grâce à son inépuisable activité.

MM. BÉHAL et CHOAY ont demandé l'ouverture d'un pli cacheté déposé à la date du 22 novembre 1892. Il est ainsi conçu :

« Préparation et propriétés du gayacol cristallisé. Le gayacol obtenu par voie synthétique bout à 204-204°,5 sous 760 millimètres. Il cristallise au contact d'un cristal de gayacol ou par refroidissement dans le chlorure de méthyle. Il fond à 30-31°. Le gayacol ob-

tenu par la combinaison potassique et soigneusement rectifié cristallise au contact d'un cristal de gayacol.

M. BÉHAL ajoute que cette note montre que M. Choay et lui ont les premiers fait cristalliser le gayacol retiré de la créosote.

M. BÉCHAMP rappelle que selon Pelouze et Gélis la fermentation butyrique étant la suite de la fermentation lactique, les auteurs expriment par l'équation suivante



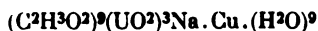
la fermentation butyrique de l'acide lactique. Or, cette équation ne se vérifie jamais, soit que le lactate de chaux brut fermente par les ferments nés des germes de l'air, soit qu'on fasse fermenter le lactate pur avec la craie de Sens et la viande lavée.

La fermentation du lactate de chaux fournit toujours un peu d'alcool, toujours plus ou moins d'acide acétique, toujours beaucoup d'acide butyrique, le plus souvent de l'acide propionique et même de l'acide caproïque, voire du caprylique.

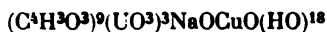
M. WYROUBOFF fait part de ses recherches sur ce qu'on a appelé les acétates triples d'uranyle, de sodium et d'un métal magnésien. Ces sels qui ont été décrits par Ramelsberg, Streng, Erb, ont tous la même hydratation, la même forme cristalline, la même transformation à une certaine température. Il existe de plus un sel dans lequel Na et le métal magnésien sont remplacées par Li, sa forme est encore la même; on peut enfin remplacer le sodium par le lithium ou l'argent et obtenir en général les sels de la formule $(C^2H^3O^2)^3(UO^2)^3M', M'', 9H^2O$. Il paraît donc exister là non pas des sels triples, mais des sels simples d'un acide complexe $(C^2H^3O^2)^3H^3.9H^2O$. Malheureusement M. Wyruboff n'a pu jusqu'ici isoler cet acide qui paraît certainement instable.

M. MAUMENÉ croit la formule générale de M. Wyruboff, moins précise que ne l'assure son honorable confrère.

Au lieu de



M. Maumené présente



et fait observer

| | | |
|-----------------------|-----|------------------|
| $(C^2H^3O^2)^3$ | 51 | $\times 9 = 459$ |
| $(UO^2)^3$ | 144 | $\times 3 = 432$ |
| NaO..... | | 31 |
| CuO..... | | 40 |
| | | <hr/> 508 |

Suivant lui ce nombre sera très probablement réduit, par la discussion des analyses, à 459 ou $(C^4H^3O^3)^4 + n$ à un nombre voisin de 503.

En d'autres termes, les poids de l'acide diédique (acétique) et celui des oxydes seront égaux.

| | |
|------------------------------|---------------------------------|
| La somme serait environ..... | $459 \times 2 = 918$ |
| Ou..... | $503 \times 2 = 1006$ |
| | <hr/> |
| En moyenne..... | $\frac{1924}{2} = 963$ |
| Pour l'eau on aurait..... | $962 \times \frac{5}{27} = 178$ |
| Et $(HO)^{18}$ | 176 |

Ce calcul supprime toutes les hypothèses et depuis plus de trente ans devrait être adopté.

M. BÉHAL, en son nom et en celui de M. Choay, présente les résultats qu'ils ont obtenus en étudiant comparativement la créosote de hêtre et la créosote de chêne.

Ils se sont servis des mêmes appareils rectificateurs afin de rendre la comparaison possible.

La créosote de hêtre 200-210° donne comme densité 1085, celle de chêne 1068.

La créosote de hêtre avait été offerte gracieusement sous forme d'huile lourde par M. Scheurer-Kestner.

La créosote de chêne avait été également offerte sous forme d'huile lourde par M. Barré.

La créosote de hêtre renferme en chiffres ronds :

| | |
|----------------------------|------|
| Monophénols..... | 40 % |
| Gayacol..... | 25 |
| Créosol et homologues..... | 35 |

La créosote de chêne renferme :

| | |
|----------------------------|------|
| Monophénols..... | 55 % |
| Gayacol..... | 14 |
| Créosol et homologues..... | 31 |

M. ENGEL présente une note de M. MASSOL sur l'étude thermique des acides nitrobenzoïques et l'influence de la substitution nitrée.

La Société a reçu :

Les Actes de la Société scientifique du Chili, fondée par un groupe de Français.

SÉANCE DU VENDREDI 25 MAI 1894.

Présidence de M. SCHEURER-KESTNER.

Le procès-verbal mis aux voix est adopté.

Est nommé membre résident :

M. DARZENS, préparateur à l'École polytechnique, 4, rue de la Bastille.

Sont nommés membres non résidents :

M. LÉON FRANCK, chimiste à Esch-sur-l'Alzette (Luxembourg);

M. MASSOL, professeur à l'École supérieure de pharmacie de Montpellier;

M. ASTRE, professeur agrégé à l'École supérieure de pharmacie de Montpellier;

M. IMBERT, chargé de cours à l'École supérieure de pharmacie de Montpellier.

Sont proposés pour être membres résidents :

M. DELÉPINE, interne à l'hôpital de la Maternité, présenté par **MM. PRUNIER** et **BÉHAL**;

M. Joseph EURY, 4, rue Cochin, [présenté par **MM. BÉHAL** et **VAUTHIER**.

M. NAEGELI, 25, rue Valette, a déposé un pli cacheté à la date du 25 mai.

MM. VERLEY et **OTTO** ont déposé un pli cacheté à la date du 25 mai.

M. VILLIERS, au nom de **M. FAYOLLE** et au sien, indique :

1° Un procédé de recherche de l'acide chlorhydrique, en présence des acides bromhydrique et iodhydrique. Ce procédé, fondé sur la différence d'action des halogènes sur une solution acide d'aniline, est d'une sensibilité suffisante pour déceler la présence d'un dixième de milligramme de chlore, en présence de 1,000 parties d'un mélange de bromure et d'iodure ;

2° Un procédé de recherche de l'acide bromhydrique, en présence des iodures, après séparation préalable de l'iode au moyen du perchlorure de fer, et permettant de caractériser un dix-millième de bromure dans un iodure ;

3° Un procédé de dosage de l'iode libre ou combiné, en présence des autres halogènes, fondé sur la mise en liberté de l'iode par le

perchlorure de fer, permettant d'obtenir la même exactitude que dans le dosage direct de l'iode libre par l'hyposulfite ;

4° Le principe d'un procédé de dosage de brome dans un mélange contenant les trois halogènes. L'iode est séparé d'après la méthode précédente. Le brome, par l'action de l'acide chromique à froid, est entraîné par le sulfure de carbone, ou par un courant d'air. Le chlore n'est pas déplacé à froid et reste dans la liqueur. Ils se réservent aussi d'étudier, au point de vue du dosage du brome, l'emploi des bromates alcalins qui, d'après des essais préliminaires, permettraient d'opérer la séparation du brome à l'état de bromure.

M. Villiers indique en outre une réaction qui semble différencier les aldéhydes normales des acétones : la fuchsine décolorée par l'acide sulfureux est colorée en violet par les aldéhydes ; cette réaction, que l'on avait crue commune aux aldéhydes et aux acétones, ne se produit pas avec l'acétone soigneusement purifiée, non plus qu'avec l'éthylméthylcétone.

M. ENGEL communique le résultat de recherches entreprises pour séparer le brome et le chlore, séparation qui n'a pu être réalisée jusqu'ici.

Il a trouvé dans le persulfate d'ammoniaque un oxydant qui dégage le brome des bromures et n'oxyde pas sensiblement les chlorures en solution suffisamment étendue pour que l'acide chlorhydrique, qui peut être mis en liberté dans la réaction, ne puisse exister à l'état anhydre.

On déplace le brome par un courant d'air à 80-90°. La quantité de persulfate à employer est de 3 à 5 grammes. On opère sur 1 à 2 grammes de substance dissoute dans 150 centimètres cubes d'eau environ.

M. Engel décrit les diverses causes d'erreur réelles ou apparentes et les moyens de les éviter.

M. BAYER a isolé de la bauxite française toute une série d'éléments dont quelques-uns sont rares : le vanadium, le chrome, le molybdène, le wolfram, l'arsenic, et enfin un nouvel élément dont il désire communiquer quelques réactions à la Société. Cet élément possède un sulfure soluble dans l'hydrogène sulfuré en donnant une liqueur rouge.

Il offre un spectre présentant deux raies qui paraissent caractéristiques.

Sa proportion dans la bauxite est très faible : un million de kilogrammes en renfermeraient environ deux grammes.

M. MAUMENÉ décrit une disposition additionnelle à l'appareil présenté par lui à la Société chimique dans la séance du 26 novembre 1886 (*Bull.*, t. 47, p. 3). On donne aisément au liquide de la carafe une vitesse de 40 mètres par minute et plus, et le second liquide amené par un tube effilé se mélange bien plus exactement que dans des flacons.

Malgré cette amélioration, le produit de l'action normale ou à poids égaux se forme en commençant dans un grand excès de la dissolution contenue par la carafe et lorsqu'il s'agit de deux corps très actifs comme l'iode et les disulfates (hyposulfites), on ne conserve pas le produit de l'action normale; il a le temps d'être modifié et de former un mélange d'où il est souvent très difficile de l'extraire.

La disposition nouvelle remédie à cette difficulté.

On loge dans deux vases de Mariotte les 2 dissolutions à mélanger, constituées à volume égal pour des poids égaux de chacun des deux corps et on fait couler les dissolutions *avec la même vitesse* par les tubulures inférieures des flacons, où l'on place 2 tubes recourbés de même orifice (un même tube coupé en deux), la chute simultanée de poids égaux dans la carafe est suivie du mélange très rapide et l'on obtient ainsi l'unique produit des poids égaux.

M. MAUMENÉ communique un second extrait d'un mémoire sur les phosphates. Son but est de démontrer pour les phosphates ce qu'il a démontré pour les tartrates d'une manière indiscutable savoir :

L'acide PhO^3 s'unit aux bases dans les rapports de la Loi générale. Par exemple, l'acide PhO^3 s'unit avec CaO .

| | | | |
|---------|-----------------------------------|-------|-----------------------------------|
| Avec | $71 \times \frac{9}{23} = 27.78$ | | (CaO) ^{0.992} |
| | $71 \times \frac{7}{9} = 55.22$ | | (CaO) ^{1.972} |
| | $71 \times 1 = 71$ | | (CaO) ^{2.536} |
| | $71 \times \frac{17}{15} = 80.44$ | | (CaO) ^{7.473} |
| | $71 \times \frac{5}{3} = 118.33$ | | (CaO) ^{4.296} |
| et même | $71 \times \frac{11}{5} = 156.2$ | | (CaO) ^{5.578} |
| | $71 \times \frac{23}{9} = 181.4$ | | (CaO) ^{6.465} |
| | $71 \times 3 = 213$ | | (CaO) ^{7.607} |

Ce dernier nombre est présenté par une analyse faite à l'École des mines en 1856; elle a donné (CaO)^{7.12}. Berzélius, de qui les analyses offrent une précision si grande, n'a pas pu obtenir le phosphate (CaO)³. Tous ses efforts ne lui ont pas donné plus des poids égaux (CaO)^{2.536}.

Sa douleur de ne pouvoir soutenir en un cas si important l'hypothèse des rapports constants 5 et 3 entre l'oxygène de l'acide et celui des bases, lui faisait écrire :

« Ces combinaisons anormales se confirment donc de tous côtés. L'on voit quelquefois la nature s'écarter des règles qu'elle s'est généralement prescrites pour gagner quelque but spécial. Je suis entièrement hors d'état d'expliquer ces phénomènes. Les phosphates de chaux paraissent s'éloigner d'une manière singulière de l'analogie avec les autres phosphates, mais aussi avec toutes les autres combinaisons salines jusqu'ici connues. »

Graham a fait des analyses dont Péligot a pu dire : « Elles s'écartent beaucoup trop des nombres qu'exige la théorie pour qu'il ait pu admettre que celle-ci était vérifiée par l'expérience. »

Parmi les phosphates, une série intéressante, celle des apatites wagnerites, etc., présente des variations de composition impossibles à comprendre sans torturer l'hypothèse de basicité jusqu'à l'absurde.

Les rapports de la loi générale expliquent ces variations, permettent de les calculer à l'avance et offrent ce caractère de vérité : Les nombres qu'ils indiquent s'accordent toujours beaucoup mieux avec les analyses que ceux de l'hypothèse classique.

M. PRUNIER présente au nom de M. DELÉPINE un travail sur l'action de l'ammoniaque en solution alcoolique sur le chlorobromure de méthylène et sur le chlorure de méthylène. L'auteur a obtenu dans cette action l'hexaméthylèneamine qu'il a identifiée par un grand nombre de réactions avec le corps déjà connu.

M. TANRET maintient contre M. Léo Vignon les conclusions de sa communication du 22 décembre dernier, à savoir : l'air pur est sans action sur les solutions de sublimé ; le sel reste inaltéré dans une eau distillée exempte d'ammoniaque et de matières organiques.

M. BÉHAL présente au nom de M. BARILLOT un appareil de rectification. Il se compose en somme d'un tube Le Bel surmonté d'un tube Otto. M. Barillot s'inscrit depuis longtemps avec beaucoup de succès. Le tube en verre est malheureusement fragile. Pour les liquides neutres on peut se servir d'un tube métallique du même modèle qui marche alors très bien.

M. FRIEDEL présente une note de M. Klobb sur les combinaisons de divers permanganates avec la pyridine.

M. BÉHAL présente une note de M. Barral sur la préparation de l'hexachlorophénol et une note de M. Barillot sur le dosage de l'arsenic.

M. REYCHLER a envoyé un second mémoire sur l'essence d'ylang ylang.

M. SABATIER a envoyé une note sur certains chlorures métalliques hydratés.

La bibliothèque a reçu :

Une brochure de MM. U. Gayon et E. Dubourg, intitulée : *Recherches sur les vins mannités* ;

Un livre de M. U. Gayon, intitulé : *Expériences sur la pasteurisation des vins de la Gironde*.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 98. — Sur la recherche de l'acide chlorhydrique ;
par MM. A. VILLIERS et M. FAYOLLE.

La recherche de l'acide chlorhydrique présente, comme on le sait, une assez grande difficulté, lorsqu'on se trouve en présence d'une quantité notable des autres hydracides (bromhydrique et iodhydrique). La méthode classique, fondée sur la production de l'acide chlorochromique, n'est utilisable que lorsqu'il s'agit de caractériser des doses massives d'acide chlorhydrique. De plus, elle est d'une application assez dangereuse, de violentes explosions pouvant se produire en présence des iodures.

M. Denigès a indiqué en 1891 (*Journ. de Pharm. et de Chim.* [5], t. 23, p. 29 et 337) un procédé fondé sur la transformation partielle du chlore et du brome en hypochlorite et hypobromite alcalin, et sur la différence des colorations produites par ces derniers sur une solution d'aniline, ou mieux, de phénate d'aniline. L'iode et le brome sont d'abord éliminés par un traitement au chromate de potasse et à l'acide sulfurique, puis le chlore est mis en liberté par le permanganate de potasse. Ces diverses réactions nécessitent une élimination complète de l'iode et du brome. Or, nous avons constaté que l'acide chromique n'est pas sans action sur l'acide chlorhy-

drique, dans les conditions de l'expérience. De plus, d'après le dispositif indiqué par M. Denigès, on ne recueille qu'une partie du chlore dégagé par le permanganate. Pour cette double raison, les résultats obtenus ne sont pas constants, et surtout, la sensibilité n'est pas très grande, quoique bien supérieure, cependant, à celle que l'on peut obtenir par la production de l'acide chlorochromique.

La méthode que nous proposons est d'une application plus commode. Elle donne des résultats constants et la sensibilité est, pour ainsi dire, infinie. Elle permet, en effet, de déceler, avec la plus grande netteté, la présence d'un milligramme d'acide chlorhydrique, et même d'un dixième de milligramme, en présence de plus de 1000 parties d'un mélange de bromure et d'iodure. Elle est fondée sur la différence d'action des halogènes sur une solution acide d'aniline, l'iode ne produisant pas de réaction apparente, ou du moins ne donnant qu'un produit de substitution incolore et soluble; le brome formant un produit de substitution insoluble, complètement blanc; le chlore donnant des produits d'oxydation colorés noirs et insolubles, s'il est en quantité notable, rouge violet à chaud, bleu à froid et virant au rouge au bout de quelque temps, dans le cas contraire.

La sensibilité du réactif dépend de l'acidité de la solution d'aniline. Une solution non acide ne donne pas de résultats; une solution contenant une grande quantité d'un acide minéral ne se colore pas ou se décolore rapidement par l'échauffement. Il est préférable d'employer un acide organique, tel que l'acide acétique, avec lequel l'échauffement ne détermine pas la décoloration. Nous nous sommes arrêtés à la formule suivante :

| | |
|---|-------------------|
| Solution aqueuse saturée d'aniline incolore | 400 ^{cc} |
| Acide acétique cristallisable | 100 |

Cette liqueur paraît se conserver indéfiniment, sans se colorer, dans des flacons jaunes.

La liqueur essayée est amenée par évaporation ou addition d'eau à un volume de 10 centimètres cubes, et introduite dans un ballon. On ajoute 5 centimètres cubes d'un mélange à volumes égaux d'acide sulfurique et d'eau, puis 10 centimètres cubes d'une solution saturée de permanganate de potasse et l'on chauffe doucement, en dirigeant les gaz dans 3 à 5 centimètres cubes du réactif, contenus dans un tube à essai plongeant dans l'eau froide. En l'absence du brome et de l'iode, on obtient encore ainsi, avec un dixième de milligramme d'acide chlorhydrique, une coloration bleuâtre qui se transforme lentement à froid et rapidement à chaud en une

coloration rosée plus manifeste. Quand la dose d'acide chlorhydrique augmente, on obtient, soit une coloration (très intense déjà pour 1 milligramme), soit des précipités noirs. Les phénomènes sont différents quand on se trouve en présence des autres hydracides. Dans les proportions indiquées, l'iode est complètement oxydé et ne passe pas à la distillation; le brome qui est entraîné forme avec le réactif un précipité, et le chlore dégagé colore le réactif ainsi que le précipité bromé. Mais il se forme, en même temps, du chlorure de brome, lequel n'agit pas comme le chlore, et qui diminue considérablement la précision et surtout la sensibilité de la réaction. Cependant, nous avons obtenu encore les résultats suivants :

| | |
|----------------------------------|---|
| Avec HI seul..... | Pas de réaction. |
| — HBr seul..... | Précipité blanc, liqueur incolore. |
| — 0,050HI + 0,050HBr + 0,050HCl. | Liqueur bleu très intense, puis violet foncé; précipité noir. |
| — — + 0,010HCl. | Liqueur et précipité bleu, puis rose intense. |
| — — + 0,003HCl. | Teinte bleuâtre, puis nettement rosée. |
| — — + 0,001HCl. | Teinte appréciable (rosée au bout de quelque temps). |

La dernière coloration est très faible et l'on n'observe plus rien pour des dilutions plus grandes. Ainsi qu'on le voit, ces résultats sont suffisants pour déceler la présence de l'acide chlorhydrique, en présence des autres hydracides, même en proportion assez faible. C'est ainsi que l'on peut caractériser la présence des chlorures dans un assez grand nombre de bromures et d'iodures commerciaux. De même, en ajoutant directement de l'eau bromée dans le réactif, la coloration du précipité obtenu pourra indiquer la présence du chlore dans le brome, si le premier se trouve en assez grande proportion, ce qui a lieu souvent dans le brome du commerce.

Cependant la sensibilité du procédé est de beaucoup diminuée par la présence des autres halogènes, et les résultats sont moins constants. Il est facile de remédier à ces inconvénients et d'obtenir la même sensibilité que dans le cas de l'acide chlorhydrique seul.

Les hydracides étant séparés par le nitrate d'argent, le précipité est lavé, puis entraîné dans un petit flacon dans lequel, après avoir décanté le liquide, on ajoute 10 centimètres cubes d'eau et un centimètre cube d'ammoniaque pure. On agite quelques minutes, s'il s'agit de rechercher des quantités notables d'acide chlorhydrique.

Si, au contraire, on se propose d'en rechercher des traces, on laisse l'ammoniaque en contact avec le précipité, pendant quelques heures. A cette dilution, l'ammoniaque ne dissout pas sensiblement le bromure d'argent, et pas du tout l'iodure. Au contraire, le chlorure d'argent se dissout en quantité très sensible (en totalité même, s'il y a très peu d'acide chlorhydrique), surtout si l'on a soin d'attendre un temps suffisant pour que le bromure, d'abord dissous, soit déplacé par le chlorure.

Il s'agit maintenant de régénérer l'acide chlorhydrique dans la liqueur ammoniacale. Nous avons constaté que le zinc et l'acide sulfurique, employés généralement dans ce but, donnent de mauvais résultats, et que de petites quantités de chlore peuvent disparaître pendant la dissolution du zinc, non pas certainement par suite d'un entraînement par l'hydrogène de l'acide chlorhydrique, qui forme, ainsi qu'on le sait, en présence d'une quantité d'eau suffisante, un hydrate très stable, mais, probablement, par suite de l'action des impuretés contenues dans le zinc (nous reviendrons prochainement sur ce fait). L'emploi du magnésium à la place du zinc ne présente pas cet inconvénient; mais la mise en liberté de l'argent est très longue, et généralement incomplète, si l'on ne dissout pas une très grande quantité de magnésium. Il est préférable, après avoir chauffé à l'ébullition la liqueur ammoniacale filtrée, jusqu'à ce que toute odeur ammoniacale ait *complètement* disparu, d'ajouter un excès d'une solution d'acide sulfhydrique. On fait ensuite bouillir, de manière à ramener le volume à 10 centimètres cubes environ, et l'on filtre la liqueur que l'on recueille dans le ballon d'essai. L'opération se termine ainsi que nous l'avons dit précédemment. Il est bon, vu l'extrême sensibilité de la réaction, de ne pas faire usage de bouchons en liège qui peuvent renfermer des traces de chlorures, mais de se servir de ballons soudés au tube abducteur, munis d'un bouchon à l'émeri traversé par un tube de sûreté, de manière à éviter les absorptions. Enfin, l'absence complète de l'acide chlorhydrique dans les réactifs employés (acide sulfurique, permanganate, ammoniaque, hydrogène sulfuré) doit être contrôlée par un essai à blanc.

En opérant ainsi, on pourra caractériser les traces les plus faibles de chlorures dans les iodures et les bromures, dans le brome et l'iode (après traitement par l'hydrogène sulfuré), dans les acides bromhydrique et iodhydrique, etc. Pour obtenir une solution d'acide bromhydrique ne donnant aucun indice de la présence d'acide chlorhydrique, nous avons dû saponifier par l'eau un éther bromhydrique soigneusement rectifié. Dans le cas d'une

analyse, la différence des colorations obtenues permettra facilement de distinguer si l'on a affaire à des quantités notables ou seulement à des traces d'acide chlorhydrique.

L'application de ce procédé suppose l'absence de l'acide cyanhydrique, qui donne, d'une part, un précipité de cyanure d'argent plus soluble dans l'ammoniaque que le chlorure, et qui, d'autre part, dans le traitement ultérieur, pourrait masquer, en totalité ou en partie, le chlore mis en liberté par le permanganate, avec production d'acide chlorhydrique et de chlorure de cyanogène. Il sera facile d'éviter cette cause d'erreur en chassant l'acide cyanhydrique par évaporation d'un volume suffisant du liquide essayé, additionné d'acide sulfurique, s'il s'agit d'un cyanure simple, ou, s'il s'agit d'un sel tel que les ferrocyanures, en recueillant la liqueur distillée après addition d'acide sulfurique, jusqu'à ce qu'il commence à se dégager des vapeurs d'acide sulfurique, ajoutant de l'eau dans la cornue après refroidissement, et distillant de nouveau; les liqueurs distillées réunies étant enfin évaporées partiellement.

Nous terminerons en rappelant que si l'on se borne à la recherche de l'acide chlorhydrique par le procédé décrit en premier lieu, sans passer par la précipitation par le nitrate d'argent, la présence d'une quantité considérable de sels ammoniacaux, par suite de l'action du chlore sur ces derniers, pourra masquer la réaction. Mais il sera facile de les éliminer par un traitement préalable.

Dans cet essai direct, on éliminera aussi, s'il y a lieu, l'acide cyanhydrique, comme nous venons de le dire.

N° 99. — Sur la recherche de l'acide bromhydrique par MM. A. VILLIERS et FAYOLLE.

La recherche qualitative de l'acide bromhydrique en présence de l'acide iodhydrique peut se faire assez facilement, lorsque la proportion du premier est assez grande, en employant le procédé bien connu fondé sur l'action du chlore sur ces deux hydracides, en présence du sulfure de carbone qui se colore successivement en violet, puis en brun, par suite de la dissolution dans ce liquide de l'iode et du brome mis en liberté, l'eau de chlore étant ajoutée goutte à goutte, avec précaution, en agitant fortement après chaque addition, de manière à éviter l'action d'un excès de chlore sur l'iode et sur le brome, avec production de composés incolores.

Mais ce procédé ne donne plus que de mauvais résultats, lorsque la proportion du brome par rapport à l'iode diminue au-dessous d'une certaine limite.

En l'absence du brome, la coloration violette qui se produit avec les traces les plus faibles d'iode, devient de plus en plus intense, jusqu'à ce que la totalité de l'iode soit mise en liberté; puis, elle s'éclaircit et repasse exactement par les teintes primitives, en restant toujours nettement violette. Il n'en est pas ainsi en présence du brome. La mise en liberté des premières portions d'iode donne encore une coloration franchement violette; mais, dans la seconde partie de l'opération et lorsqu'il reste encore de l'acide iodhydrique ou des iodures en présence de l'acide bromhydrique ou des bromures, une partie du brome est mise en liberté en même temps que de l'iode. Quand on agite le tout, le brome ne déplace pas l'iode de l'acide iodhydrique restant, du moins d'une manière nette et complètement, et l'on ne repasse pas par les teintes violettes observées au début, et de plus en plus atténuées, mais une partie du brome se combine avec l'iode déjà mis en liberté, en formant un bromure d'iode brun, doué d'une assez grande stabilité, de sorte que la coloration violette ne disparaît pas nettement, pour être ensuite remplacée par la coloration brune due à la dissolution ultérieure du brome dans le sulfure de carbone; mais elle passe progressivement du violet au brun violet, puis au brun. C'est pourquoi plusieurs auteurs, après avoir cru pouvoir se fonder sur l'action du chlore sur les hydracides, pour doser l'iode en présence du brome, d'après le volume d'eau de chlore nécessaire pour faire disparaître la coloration violette caractéristique de l'iode, ont fini par renoncer à ce procédé ou ne l'ont donné que comme approximatif. On n'obtient, en effet, que de très mauvais résultats.

La même raison s'oppose à l'emploi de cette méthode, même au point de vue qualificatif, lorsqu'il s'agit de la recherche de petites quantités de brome, en présence de proportions assez grandes d'iode. La coloration brune que l'on peut obtenir après la coloration violette et qui permet de caractériser d'une manière suffisante le brome, lorsque ce dernier est en proportion considérable, ne peut plus être constatée nettement, lorsque le poids du brome est inférieur au dixième de celui de l'iode en présence.

En l'absence de l'iode, la coloration jaune du sulfure de carbone est déjà très nette avec un milligramme de brome. Il est facile d'obtenir cette coloration avec un mélange d'iodure et de bromure contenant un milligramme de brome, en présence d'une quantité quelconque d'iodure, c'est-à-dire de caractériser nettement la présence du brome, lorsque la proportion de ce dernier n'est égale qu'à un millième, et même moins, par rapport à l'iode. Il suffit d'éliminer complètement l'iode au préalable.

Nous avons, dans ce but, essayé l'action des divers réactifs déjà proposés. L'acide azotique, l'acide azoteux, ne nous ont donné que des résultats peu exacts. L'emploi de ces réactifs détermine une coloration jaune du sulfure de carbone, par suite de la dissolution de produits nitreux qu'il est nécessaire de faire disparaître ensuite par un traitement ultérieur. En outre, nous n'avons pu retrouver, par ce procédé, de petites quantités de brome. Le perchlorure de fer, au contraire, nous a donné des résultats d'une précision parfaite. Ce réactif a déjà été proposé par Duflos, pour le dosage de l'iode, par un procédé sur lequel nous reviendrons plus loin. Dans la recherche qualitative du brome en présence de l'iode, son emploi permet de déceler des traces du premier, d'une manière très simple et très précise.

La liqueur à essayer, qui doit être exempte d'acide nitrique, est additionnée d'un excès de perchlorure de fer exempt de chlore (ne colorant pas le sulfure de carbone en présence des bromures alcalins). Les proportions à employer dépendent de la richesse présumée de la liqueur en iodure : par exemple, pour 0^{gr}, 1 d'iode, environ 5 centimètres cubes solution demi-normale de perchlorure de fer. L'iode se sépare et cristallise rapidement, s'il existe en proportion notable. Le mélange est évaporé à sec et chauffé encore, pendant une heure ou deux, au bain-marie. Dans ces conditions, l'iode est complètement séparé et volatilisé, l'acide bromhydrique est absolument inattaqué. Il suffit de reprendre par quelques gouttes d'eau, de précipiter les sels de fer par un alcali, de sursaturer par l'acide chlorhydrique la liqueur filtrée, et d'ajouter goutte à goutte l'eau de chlore, en agitant, dans cette dernière contenue dans un tube à essai, avec du sulfure de carbone. La liqueur se colore immédiatement en jaune, et la réaction est indépendante de la proportion d'iode contenue dans la liqueur primitive.

Vu la simplicité de ce procédé, il est avantageux de l'employer, même lorsque l'acide bromhydrique existe en quantités assez notables, et pas seulement lorsqu'il n'y en a que des traces. Il permet, en effet, de caractériser le brome bien plus nettement que lorsqu'on n'élimine pas l'iode. Pour un essai rapide, on pourra faire l'évaporation à sec, avec précaution, de manière à ne pas décomposer le chlorure de fer ; mais il est plus sûr d'évaporer au bain-marie.

Dans le cas général d'une analyse, on opérera sur le précipité d'argent, formé après élimination préalable de l'acide cyanhydrique, s'il y a lieu, ainsi que nous l'avons dit à propos de la recherche du chlore. Ce précipité sera traité par l'hydrogène sulfuré, et la li-

queur, débarrassée de l'excès de gaz sulfhydrique par l'ébullition, sera soumise au traitement précédent.

La recherche du brome libre en présence de l'iode pourra être faite de même, en transformant les halogènes en hydracides, par l'hydrogène sulfuré, en présence de l'eau.

Ce procédé, ainsi que celui que nous avons proposé pour la recherche du chlore, est d'une précision comparable à celle des méthodes spectroscopiques, et bien supérieure à celle que l'on peut attendre des méthodes quantitatives par pesées.

**N° 400. — Sur le dosage de l'iode ; par MM. A. VILLIERS
et M. FAYOLLE.**

La séparation et le dosage de l'acide iodhydrique, en présence des deux autres hydracides, présente des difficultés pratiques assez grandes. Différentes méthodes ont été proposées pour les résoudre. Le procédé de Duflos, qui déplace l'iode à l'aide du perchlorure de fer, recueille cet iode dans une solution d'iodure de potassium et titre la liqueur ainsi obtenue par l'hyposulfite de soude, donne des résultats généralement trop faibles, par suite de la difficulté de l'entraînement total des vapeurs d'iode. La méthode proposée par divers auteurs, et fondée sur l'emploi de l'acide azoteux, pour la mise en liberté de l'iode, présente aussi certains inconvénients, ce réactif, qui demande une préparation spéciale, n'étant pas sans action sur l'acide bromhydrique, et la présence de l'acide azotique qui peut souvent l'accompagner, pouvant déterminer une oxydation de l'iode.

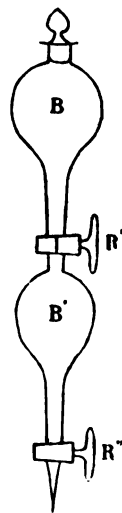
En combinant le principe de la méthode de Duflos avec l'emploi du sulfure de carbone comme dissolvant, nous avons obtenu, d'une façon simple et rapide, un procédé de dosage de l'acide iodhydrique, en présence des deux autres hydracides ; les résultats ne le cèdent pas en précision à ceux que donne le dosage direct de l'iode libre par l'hyposulfite de soude, un des plus exacts, comme on sait, parmi ceux qui sont employés dans les méthodes volumétriques.

Voici le mode opératoire auquel nous nous sommes arrêtés : la solution à titrer, qui doit être exempte d'acide azotique, est placée dans une boule à robinet de verre soigneusement graissée avec de la glycérine, où l'on a mis préalablement du sulfure de carbone ; on ajoute alors un léger excès d'une solution de perchlorure de fer exempt de chlore libre, par exemple 5 centimètres cubes d'une solution demi normale, pour 1 décigramme d'iode. Le sulfure de car-

bone est décanté après agitation et remplacé par une nouvelle quantité. On épuise ainsi le liquide jusqu'à ce qu'une dernière portion de sulfure de carbone ne se colore plus après agitation. Quatre lavages suffisent généralement. Le sulfure de carbone réuni dans une seconde boule à robinet est lavé avec un peu d'eau, pour enlever les traces de perchlorure de fer qui auraient pu être entraînées dans l'épuisement précédent, et le sulfure de carbone ainsi lavé est décanté dans un flacon à l'émeri, les gouttes qui ne se sont pas rassemblées étant entraînées par addition d'un petit volume de sulfure de carbone. Ce lavage à l'eau est du reste inutile, si l'on ne tient pas à une précision absolue, l'erreur qui peut en résulter ne dépassant pas $1/50^e$, si l'on fait avec soin la décantation du sulfure de carbone.

On peut se servir de boules à robinet ordinaires. L'appareil représenté par la figure ci-jointe (1) permet d'effectuer facilement l'épuisement par le sulfure de carbone et le lavage à l'eau de ce dernier.

Il est composé de deux boules à robinet superposées, d'un volume de 200 centimètres cubes environ. Les deux robinets étant graissés avec de la glycérine, on introduit par la boule inférieure B', par aspiration, l'eau nécessaire au lavage. On ferme le robinet inférieur R''; on fait tomber, par la partie supérieure, dans la deuxième boule B' chauffée avec la main, quelques gouttes de sulfure de carbone qui, par sa volatilisation, déplace un certain volume d'air. On ferme le robinet supérieur R', et l'on verse dans la boule supérieure B le sulfure de carbone, puis le liquide à essayer et le perchlorure de fer. On bouche, on agite, et l'on fait écouler le sulfure de carbone qui se rassemble rapidement, dans la boule inférieure B', et l'on ferme le robinet R'. On introduit dans la boule supérieure un nouveau volume de sulfure de carbone inférieur au premier. On agite encore, puis par le robinet inférieur R'', on fait couler le sulfure de carbone de la deuxième boule B' dans un flacon à l'émeri, dans lequel on fera le dosage par l'hyposulfite. Il suffit, pour obtenir facilement cet écoulement, de chauffer encore légèrement avec la main. On ferme le robinet inférieur R''. Le vide partiel qui se produit permet de faire écouler dans la boule inférieure le sulfure de carbone provenant de la deuxième addition. On termine ainsi les



(1) Cet appareil est construit par M. Chabaud, rue de la Sorbonne.

lavages, et l'on entraîne enfin les dernières gouttes de sulfure de carbone qui surnagent au-dessus de l'eau dans la boule inférieure B', en faisant passer une dernière portion de ce liquide par la partie supérieure. Cet épuisement se fait ainsi en quelques minutes.

On dose ensuite directement l'iode dissous, à l'aide d'une dissolution préalablement titrée d'hyposulfite de soude. La décoloration du sulfure de carbone se fait d'une façon très nette par l'agitation.

L'exactitude du dosage est indépendante des quantités d'acide bromhydrique et chlorhydrique en présence. Nous avons, en effet, obtenu les résultats suivants, avec une solution d'acide iodhydrique préparée en saponifiant un poids déterminé d'éther iodhydrique :

Iode contenu dans 1 centimètre cube :

| | |
|---|---------|
| D'après le poids d'éther iodhydrique..... | 0,12152 |
| Dosage à l'état d'iodure d'argent..... | 0,12136 |
| Dosage par le perchlorure de fer et l'hyposulfite..... | 0,12137 |
| Dosage par le perchlorure de fer et l'hyposulfite en présence
de 10 parties HBr et 10 parties HCl..... | 0,12158 |

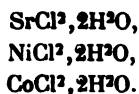
Si les trois corps halogènes ont été précipités à l'état de sels d'argent, on opérera sur les hydracides régénérés par l'acide sulfhydrique. L'excès de ce dernier sera chassé par l'ébullition. Si l'on a soin de diluer suffisamment, la perte d'hydracide pouvant résulter d'un entraînement par volatilité sera tout à fait négligeable.

N° 101. — Remarques sur certains chlorures métalliques hydratés ; par M. Paul SABATIER.

En poursuivant la série de ses intéressantes recherches sur l'efflorescence des hydrates salins, M. H. Lescœur avait déjà publié en 1890 [*Ann. Chim. Phys.* (6), t. 19, p. 533], certains résultats relatifs aux conditions de formation de quelques chlorures hydratés, et avait omis de relater ceux que j'avais obtenus moi-même dans un travail exécuté en 1889 [*Bull. Soc. chim.* (3), t. 4, p. 88]. Une nouvelle publication de même nature faite par M. Lescœur (*Ann. de Phys.*, 7^e série, t. 2, mai 1894, p. 78), m'oblige à rappeler les résultats que j'ai signalés antérieurement, et à discuter quelques-uns de ceux qu'il déduit de ses propres expériences.

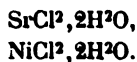
J'avais déjà indiqué, comme l'a retrouvé M. Lescœur, que l'efflo-

rescence dans le vide, en présence d'acide sulfurique concentré, fournit, à partir des hydrates ordinaires à $6\text{H}^2\text{O}$, les sels :



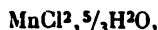
Pour le chlorure ferrique, il a retrouvé aussi les deux hydrates $\text{Fe}^3\text{Cl}^3.12\text{H}^2\text{O}$ et $\text{Fe}^3\text{Cl}^3.5\text{H}^2\text{O}$, celui-ci inaltérable dans le vide sec. Il a toutefois émis quelques doutes au sujet de la composition de ce dernier, qui a été rigoureusement vérifiée par nous-même (*Bull. Soc. Chim.*, 1881, t. 36, p. 197), puis par M. Engel (*Ibid.*, 1887, t. 48, p. 91).

M. Lescœur a également trouvé, comme je l'avais déjà signalé, qu'en présence d'un excès d'acide chlorhydrique, on prépare les hydrates :



Mais sur d'autres points il a obtenu des résultats différents des miens.

Chlorure manganoux. — Les cristaux ordinaires à $4\text{H}^2\text{O}$ m'ont donné par efflorescence dans le vide sec, non pas $\text{MnCl}^2.2\text{H}^2\text{O}$, mais constamment :

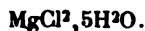


que j'ai obtenu aussi, en présence d'un excès de gaz chlorhydrique, dans les dissolutions (1).

Voici les résultats analytiques :

| | Trouvé. | | | Calculé. |
|---------|---------|------|------|----------|
| | I. | II. | III. | |
| Cl..... | 45.4 | 45.1 | 45.5 | 45.5 |
| Mn..... | 35.2 | " | " | 35.2 |

Chlorure de magnésium. — Par cristallisation dans l'acide chlorhydrique saturé, aussi bien que par efflorescence de l'hydrate à $6\text{H}^2\text{O}$ dans le vide sec, j'ai obtenu :



| | Trouvé. | | Calculé. |
|---------|---------|------|----------|
| | I. | II. | |
| Cl..... | 38.05 | 38.5 | 38.3 |

(1) Cette valeur d'hydratation n'a rien d'anormal : elle conduit seulement à admettre que les étapes d'hydratation du chlorure manganoux sont les mêmes que celles du chlorure ferrique, soit $2\text{H}^2\text{O}$ et $\frac{1}{3}\text{H}^2\text{O}$ par atome de chlore.

M. Lescœur conclut de ses recherches que l'hydrate à $5\text{H}^2\text{O}$ n'existe pas. Cependant Millon l'avait déjà obtenu par efflorescence, et M. Thomsen a déduit son existence des considérations thermiques.

D'ailleurs, les valeurs expérimentales des tensions d'efflorescence observées à 20° par M. Lescœur, paraissent plutôt favorables à la réalité de l'hydrate :

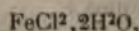
| | |
|---|--------------------|
| $\text{MgCl} + 5,7\text{H}^2\text{O}$, tension..... | ^{mm} 1,88 |
| $\text{MgCl} + 4,9\text{H}^2\text{O}$, tension inférieure à..... | 1,00 |

l'hydrate à $5\text{H}^2\text{O}$ est caractérisé par une tension sensiblement nulle à froid.

Chlorure ferreux. — M. Lescœur indique que la cristallisation des solutions aqueuses de chlorure ferreux donne normalement l'hydrate à $6\text{H}^2\text{O}$ et non celui à $4\text{H}^2\text{O}$, admis par Berzélius, Graham, etc., et qui ne prendrait naissance qu'en liqueur acidulée par l'acide chlorhydrique.

En étudiant en 1881 les chaleurs de dissolution des divers chlorures de fer (*loc. cit.*), j'ai vérifié la composition de cristaux de chlorure ferreux obtenus par recristallisation dans l'eau bouillie ; ils étaient $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}^2\text{O}$; cet hydrate peut donc se former en solution non acide.

Mais, soit par efflorescence à froid dans le vide sec, soit par l'action d'un excès de gaz chlorhydrique sur la solution, j'ai toujours obtenu l'hydrate :



blanc ou vert pâle, déjà signalé par Jonas.

| | Trouvé. | | Calculé. |
|-------------|---------|------|----------|
| | I. | II. | |
| Chlore..... | 43,3 | 43,1 | 43,5 |
| Fer..... | 34,7 | 34,6 | 34,4 |

L'acide chlorhydrique ajouté aux solutions concentrées de chlorure peut bien quelquefois y précipiter l'hydrate à $4\text{H}^2\text{O}$, mais celui-ci se transforme en hydrate à $2\text{H}^2\text{O}$ au sein de la dissolution, si on continue à y conduire du gaz chlorhydrique.

Chlorure cuivrique. — Je dois faire observer que les solutions aqueuses ne m'ont jamais fourni que le chlorure à $2\text{H}^2\text{O}$; néanmoins, des échantillons de cristaux que j'ai eus sous les yeux, me

portent à croire qu'il existe un hydrate plus riche, ayant au moins $4\text{H}_2\text{O}$.

M. Lescœur affirme que l'hydrate $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, qui serait jaune foncé, ne se dissocie pas au-dessous de 150° , et il ajoute qu'on le considère généralement comme anhydre.

Je puis affirmer que l'hydrate ordinaire à $2\text{H}_2\text{O}$, placé dans le vide au-dessus d'anhydride phosphorique, s'y effleurit rapidement en donnant du chlorure CuCl_2 anhydre brun marron, identique au composé obtenu par l'action du chlorure sec sur le cuivre métallique.

| | Trouvé. | Calculé. |
|-------------|---------|----------|
| Chlore..... | 52.8 | 52.75 |

Je dois en outre rappeler la loi générale que j'avais déduite de mes observations. Si on exclut les chlorures fournissant des chlorhydrates, les hydrates obtenus en présence d'un excès d'acide chlorhydrique sont identiques à ceux qu'on prépare à froid par efflorescence dans le vide sec. Les molécules d'eau fixées avec une chaleur supérieure à $2^{\text{cal}},5$ (par molécule supposée solide) ne donnent lieu qu'à une tension d'efflorescence sensiblement nulle à la température ordinaire.

N° 102. — Action du chlorobromure de méthylène sur l'ammoniaque en solution dans l'alcool méthylique; par M. DELEPINE.

Le chlorobromure de méthylène CH_2ClBr employé dans ces expériences a été préparé suivant les indications de M. Besson (1). Je l'ai fait réagir à chaud et à froid. Le résultat est le même.

I. ACTION A FROID. — *Première expérience.* — On a mis à réagir CH_2ClBr une molécule, AzH_3 en solution dans l'alcool méthylique saturée à 0° environ 2 molécules (2). Le mélange effectué à 0° a été abandonné dans un vase bouché, à la température du laboratoire (en été).

(1) *Comptes rendus*, année 1891.

(2) M. Lobry de Bruyn (*D. ch. G.*, t. 26, p. 238), a donné dernièrement comme solubilité du gaz ammoniac dans l'alcool méthylique 29,5 parties en poids dans 100 parties d'alcool à 0° (voir *Bull. Soc. chim.*, 1894, p. 409). D'après les déterminations que j'ai faites (*Bull. Soc. chim.*, t. 7, 3^e sér., p. 683 et *Journ. de Ph. et de Ch.*, t. 25, 5^e sér., p. 496), cette solubilité est beaucoup plus forte et atteint presque 40 0/0 : 1 litre d'alcool saturé à 0° pèse 770 grammes et contient 218 grammes d'ammoniaque.

Au bout de quelques semaines, il s'est fait un dépôt de cristaux de composition moyenne suivante :

| | |
|-------------|--------|
| Azote..... | 23.5 % |
| Chlore..... | 57 |
| Brome..... | 11 |

Le produit est volatil et ne charbonne que très légèrement ; sa composition s'écarte peu de celle d'un mélange de chlorure et de bromure d'ammonium qui exigerait 24,3 0/0 d'azote.

Au bout de plusieurs mois, la réaction fut considérée comme terminée. Il s'était fait un fort dépôt de cristaux blancs surnagé d'une liqueur jaune, de réaction à peine alcaline, offrant un léger reflet vert. La partie supérieure de ces cristaux a la composition moyenne suivante :

| | |
|-------------|---------|
| Azote..... | 17.84 % |
| Chlore..... | 51.99 |
| Brome..... | 20.88 |

et la liqueur évaporée fournit un magma déliquescent coloré en jaune contenant :

| | |
|-------------|---------|
| Azote..... | 21.23 % |
| Chlore..... | 4.10 |
| Brome..... | 40 |

On voit que les composés chlorés se sont déposés les premiers et que le brome s'est réfugié dans les parties solubles.

J'ai séparé le liquide des cristaux et examiné les deux parties.

Examen des cristaux. — On voit facilement qu'ils sont constitués par deux espèces de cristaux :

1° Les uns opaques, aiguillés en forme de fougère, très solubles dans l'eau, flexibles, de saveur salée et piquante, volatils sans aucune carbonisation, ni fusion, donnant avec les alcalis fixes des vapeurs ammoniacales, précipitant abondamment le réactif de Nessler et pas du tout celui de Dragendorff (iodure de bismuth et de potassium). Ce sont des sels ammoniacaux, chlorure et bromure ;

2° Les autres, brillants, réfringents, à contours bien définis, très solubles, durs, de saveur aigrelette agréable, non volatils, charbonnant fortement en dégageant des vapeurs alcalines odorantes rappelant les méthylamines, ne précipitant pas le réactif de Nessler, précipitant, au contraire, abondamment par le réactif iodobismuthique.

Ils n'adhèrent pas aux sels ammoniacaux, s'aperçoivent très bien, grâce à leur éclat, et peuvent ainsi être isolés à l'état de pureté. Quelques-uns atteignent 3-4 millimètres de côté. Leur étude chimique m'a permis de conclure qu'ils étaient uniquement formés de *bromhydrate d'hexaméthylène-amine* $C_6H^{12}Az^4.HBr$.

Chauffés avec la chaux vive, ils donnent dans les parties froides du tube des cristaux très brillants, en même temps que des gaz combustibles, à odeur de méthylamine. Ces cristaux se combinent au brome, ils précipitent en blanc le sublimé, le nitrate d'argent, en orangé le réactif iodobismuthique. Leur forme au microscope est celle de l'hexaméthylène-amine volatilisée (Rhomboédres).

Voici les résultats des analyses :

Détermination de l'élément haloïde. — La double décomposition en présence d'un excès d'acide azotique, pour éviter la réduction du sel d'argent, et la calcination avec la chaux du marbre ont fourni les résultats suivants :

| | Double
décomposition. | Chaux
du marbre. |
|------------------------------|--------------------------|---------------------|
| Substance employée | 0,2434 | 0,2320 |
| Sel d'argent formé | 0,2080 | 0,1987 |
| Rapport | 0,855 | 0,856 |

L'action du chlore a fourni les chiffres suivants, dans une expérience faite en vue de déterminer le rapport de Cl à Br dans le sel d'argent :

| | |
|---------------------------------|--------|
| Sel d'argent employé | 0,3594 |
| Perte de poids par Cl | 0,0834 |

La perte de poids calculée pour le cas où il n'y aurait que du bromure d'argent serait de 0,0851. On peut admettre que le brome est le seul élément halogène de la combinaison; la concordance des déterminations faites par double décomposition et par calcination avec la chaux, montre que ce brome y entre à l'état d'hydracide. Les chiffres ci-dessous donnent :

Brome 36.40 et 36.44 %

L'azote a été dosé par la méthode Kjeldahl.

| | I. | II. |
|------------------------------|--------|--------|
| Substance employée | 0,3044 | 0,2000 |
| Azote trouvé | 0,0766 | 0,0507 |
| Azote 0/0 | 25.16 | 25.35 |

Le calcul pour la formule $C^6H^{12}Az^4HBr$ exige :

| | |
|------------|---------|
| Brome..... | 36.20 % |
| Azote..... | 25.34 |

La combustion a donné également des chiffres très concordants.

L'identité du produit avec le bromhydrate d'hexaméthylène-amine est confirmée par le point de fusion, l'existence des dérivés bromés et surtout la formation du dérivé nitrosé décrit par P. Griess et G. Harrow (1) et F. Mayer (2).

Le sel de cette expérience fond à 189-190° en se décomposant avec formation de vapeurs odorantes. Dès 180°, il se colore légèrement en jaune.

L'action du brome donne avec l'hexaméthylène-amine faite à partir du formol et de l'ammoniaque deux dérivés bromés que M. Horton (3) a décrits. Cette réaction est très sensible : elle m'a permis de trouver 1/5000 d'hexaméthylène-amine en solution aqueuse. Au-dessus de cette dilution, la réaction n'est plus nette. De plus, j'ai réussi à faire cristalliser le bibromure $C^6H^{12}Az^4Br^2$ que M. Horton décrit comme amorphe.

Il suffit pour cela d'exposer le précipité obtenu pendant quelques jours, à l'air, sur un filtre mouillé : il perd son excès de brome et se change en cristaux jaunes, couleur soufre, brillants, transparents, inodores, assez durs ; leur dimension peut atteindre 1 millimètre. Si à cette particularité on joint la constance de leur forme, vus au microscope, on aura un excellent moyen de rechercher de petites quantités d'hexaméthylène-amine. Ce sont des lames jaunes en forme de parallépipèdes obliques très aplatis, à angles voisins de 90°, portant sur les arêtes montantes des deux dièdres aigus une seule troncature pouvant envahir toute la face. Il y a aussi des mâcles avec angle rentrant $> 90^\circ$, formées par juxtaposition de deux cristaux accolés par cette troncature. 10 centimètres cubes de solution à 1/1000 m'ont donné un grand nombre de ces cristaux caractéristiques permettant de distinguer l'hexaméthylène-amine des précipités similaires que pourraient donner d'autres bases par addition de brome.

Le dérivé bromé formé par addition de brome au mélange solide obtenu dans l'action du chlorobromure de méthylène sur l'ammo-

(1) *D. ch. G.*, t. 21, p. 2737.

(2) *Ibid.*, t. 21, p. 2883.

(3) *Ibid.*, t. 21, p. 1999.

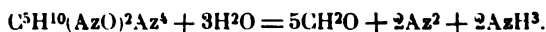
niaque m'a fourni ces mêmes cristaux. Leur analyse m'a donné les chiffres suivants :

| | |
|-----------------------------|-----------------------|
| I. Substance employée..... | 0 ^{gr} ,2030 |
| AgBr..... | 0,2562 |
| Brome 0/0..... | 53.74 |
| II. Substance employée..... | 0 ^{gr} ,3296 |
| Azote..... | 0,0619 |
| Azote 0/0..... | 18.77 |

Le calcul pour $C^6H^{12}Az^4Br^2$ exige $Br = 53,33$, $Az = 18,33$ 0/0.

Action de l'acide azoteux. — Griess employait le nitrate d'hexaméthylène-amine en solution acide, Mayer le chlorhydrate en solution chlorhydrique. L'action du nitrite de sodium sur une solution de bromhydrate d'hexaméthylène-amine additionnée d'acide chlorhydrique réussit également bien. Le bromure provenant de la réaction précédente est traité de la façon suivante : on en prend 1^{gr},50 et 2^{gr},50 de nitrite de sodium; on dissout ensemble dans 40 grammes d'eau; on ajoute en 4 ou 5 fois environ 1 gramme d'acide chlorhydrique à la solution précédente refroidie à 0°. Il se forme des cristaux blanc jaunâtre que l'on recueille et qu'on lave à l'eau froide. On les purifie par cristallisation dans l'alcool bouillant.

Ils fondent à 204° en se décomposant, comme ceux décrits par les auteurs allemands. L'action de l'acide chlorhydrique étendu à 100° donne lieu à l'équation suivante établie par Griess; le composé, qui est le dinitrosopentaméthylènetétramine, donne 5 molécules de CH^2O , 2 molécules d'azote et 2 molécules d'ammoniaque :



J'ai obtenu les chiffres suivants :

| | I. | II. |
|---|-----------------------|-----------------------|
| I. Substance employée..... | 0 ^{gr} ,1386 | 0 ^{gr} ,1188 |
| Azote dégagé ($t = 10^\circ$; $P = 754^{mm}$) .. | 34 ^{cc} ,75 | 32 ^{cc} ,50 |
| Azote dégagé 0 0..... | 29.72 | 29.71 |
| II. Substance employée..... | | 0 ^{gr} ,1188 |
| Azote ammoniacal..... | | 0,0175 |
| Azote 0:0..... | | 14.73 |

La théorie exige :

| | |
|-----------------------|-------|
| Azote dégagé..... | 30.06 |
| Azote ammoniacal..... | 15.06 |

Le dérivé nitrosé formé est donc identique à celui que fournit la base dérivée du formol.

Examen de la liqueur surnageante. — Le résidu de l'évaporation de cette liqueur fournit une masse qui, reprise par l'alcool méthylique froid, laisse une portion insoluble que l'alcool bouillant dissout et laisse cristalliser. Les cristaux fondent à 189-190° et donnent à l'analyse :

| | |
|------------------------------|----------------------|
| I. Substance employée | 0,3040 ^{gr} |
| AgBr formé..... | 0,2580 |
| Br 0/0..... | 36.41 |
| II. Substance employée | 0,2250 ^{gr} |
| Azote..... | 0,0572 |
| Azote 0/0..... | 25.41 |

Ils ont la même composition que ceux qui s'étaient séparés spontanément. Ils fournissent un dérivé nitrosé fondant à 203-204°. Ils constituent donc du bromhydrate d'hexaméthylène-amine.

La portion enlevée à froid par l'alcool méthylique, évaporée, donne une masse visqueuse hygroscopique, rouge, très amère. La potasse en sépare une base soluble dans l'éther, d'odeur forte, attirant l'acide carbonique de l'air. Sa trop faible quantité m'a empêché de l'étudier.

Deuxième expérience. — Cette expérience a été faite pour doser la proportion des différents corps formés dans la réaction précédente, pratiquée dans des conditions déterminées. Je me suis servi ici d'une solution d'ammoniaque dans l'alcool méthylique contenant 232 grammes de gaz par litre. J'ai mis à réagir :

| | |
|--|---------------------|
| CH ² ClBr, une molécule soit..... | 129,5 ^{gr} |
| AzH ³ , 150 centimètres cubes soit..... | 34,8 |

dans un flacon bouché qui fut abandonné à la température ambiante du laboratoire (en hiver). Au bout de six jours, la cristallisation avait commencé. Au bout de cinquante-trois jours elle fut considérée comme terminée : la liqueur surnageante était neutre, exhalant une odeur voisine de celle du chloroforme, incolore, de densité 1,013. Le liquide fut décanté soigneusement ; il pesait 120 grammes et le flacon renfermait 130 grammes de sel absolument blanc. La liqueur contenait en dissolution une certaine quantité de sel : 2^{gr},919 ont donné un résidu pesant 0^{gr},2380, ce qui porte à 9^{gr},82 le poids de substances solides contenues dans les 120 grammes de liqueur et le poids total du sel formé à 139^{gr},82. Elle contenait aussi en

dissolution une certaine quantité de chlorobromure qui n'avait pas réagi. La précipitation par l'eau en fournit un dixième du volume, soit $\frac{120 \times 1.90}{1,013 \times 10} = 22^{\text{r}},496$. Il bout à 68° , ce qui prouve qu'il n'a pas été altéré.

Ainsi $34^{\text{r}},8$ d'ammoniaque se sont combinés à $129,5 - 22,5 = 107^{\text{r}}$ de CH^2ClBr pour donner $139^{\text{r}},82$ de sel solide. L'équation suivante :



exige que $34^{\text{r}},8$ d'ammoniaque se combinent à 106 grammes de chlorobromure pour former $140^{\text{r}},8$ de sel solide.

La réaction est donc totale, car les chiffres trouvés sont très voisins des chiffres calculés. Elle est accompagnée d'une diminution considérable du volume des composants. Comme dans la première expérience, on a eu des cristaux opaques et des cristaux brillants, fondant à 189° et fournissant le dérivé nitrosé fondant à 204° .

II. ACTION A CHAUD. — L'action à chaud est extrêmement rapide. A 100° en tubes scellés, l'opération, faite avec les mêmes substances qu'à froid, entraîne souvent la rupture des tubes. A $60-70^{\circ}$ elle est complète en moins de deux heures.

Dans plusieurs expériences, on obtint un produit absolument blanc, dans lequel on put distinguer des cristaux aiguillés longs de 1 centimètre, fusibles à $189-190^{\circ}$ et donnant, avec le brome, le produit d'addition cristallisable avec les particularités que j'ai signalées. Souvent le produit de l'opération fut jaune avec fluorescence verte. Toutefois son poids total s'écartait peu de celui qu'exige l'équation indiquée plus haut. Avec $3^{\text{r}},756$ de CH^2ClBr d'une part et $3^{\text{r}},363$ d'autre part, j'ai obtenu par réaction avec un léger excès d'ammoniaque $4^{\text{r}},656$ et $4^{\text{r}},419$ de sel solide. La théorie exige $4^{\text{r}},7624$ et $4^{\text{r}},4796$.

Le bromhydrate d'hexaméthylène-amine ne me paraît pas avoir été préparé. Afin d'identifier les deux produits provenant d'une part de CH^2ClBr et, d'autre part, du formol, j'ai fait le sel par action d'une quantité convenable d'acide bromhydrique sur la base obtenue par le formol et l'ammoniaque : après cristallisation, ce sel fond à $189-190^{\circ}$ comme celui que donnent les expériences précédentes. J'ai aussi pris les points de fusion des dibromures $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{Az}^4\text{Br}^2$ provenant des deux bases d'origines différentes. Cristallisés, ils se fondent ensemble à partir de 110° jusqu'à 165° où ils deviennent rouge vif ; à 185° ils brunissent, et à $196-200^{\circ}$ ils fondent avec décomposition.

III. — En résumé, il résulte de ces expériences que le chlorobromure de méthylène, corps nettement défini au point de vue moléculaire, conduit, aussi bien à froid qu'à chaud, par l'action de l'ammoniaque en solution dans l'alcool méthylique, à la formation de la base en C⁶, la même que donne l'ammoniaque sur le formol ou aldéhyde méthylique CH²O, produit de condensation mal connu et variable (1).

Dans ces expériences, je me suis heurté à d'assez grandes difficultés dès que j'ai voulu isoler la base. Comme il n'était pas nécessaire de la séparer pour la caractériser, j'ai passé outre. Ceci tient à la grande facilité avec laquelle cette substance se détruit, par action de l'eau, en ammoniaque et aldéhyde formique. On ne peut non plus, d'un autre côté, se servir de l'oxyde d'argent qui semble tout indiqué : le bromhydrate d'hexaméthylène-amine se trouve mêlé à beaucoup de chlorure et de bromure d'ammonium qui donnent les sels d'argent correspondants susceptibles de se combiner à la base. Cette facile union de l'hexaméthylène-amine avec les sels d'argent m'a conduit à étudier les combinaisons qui en résultent.

La distillation avec la chaux donne un peu d'hexaméthylène-amine, et en opérant dans le vide, j'en ai obtenu des quantités suffisantes pour faire des essais qualitatifs qui m'ont donné à penser dès l'origine que je me trouvais en présence de l'hexaméthylène-amine.

(Travail fait au laboratoire de M. Prunier.)

N° 103. — Action du chlorure de méthylène sur l'ammoniaque en solution alcoolique ; par M. DELÉPINE.

Le chlorure de méthylène CH²Cl² a été mis en présence de l'ammoniaque en solution dans l'alcool méthylique, à chaud et à froid.

A froid, au bout de six mois, il ne s'était formé que d'insignifiantes quantités d'hexaméthylène-amine.

A chaud, la réaction pour être complète exige plus de huit heures à la température de 100°. Il se forme une masse de cristaux blancs qui envahissent toute la longueur du tube occupée primitivement par le liquide ; les tubes ouverts, on lave le sel formé avec de l'alcool méthylique et on fait cristalliser. Les cristaux obtenus, repris à nouveau par CH⁴O donnent finalement une bouillie de cristaux dont quelques-uns sont assez gros pour être séparés. Un examen succinct (action du brome) montre qu'ils constituent le chlorhydrate d'hexaméthylèneamine (formation du dérivé nitrosé). Sans cher-

(1) TOLLENS et MAYER, *D. ch. G.*, t. 24, p. 3507.

cher à les purifier, on fait directement ce dernier corps. Après recristallisation dans l'alcool, il fond à 204° comme la dinitrosopentaméthylènetétramine de P. Griess et Harrow. Traité par l'acide chlorhydrique dilué à 100°, il se détruit selon l'équation :



J'ai en effet obtenu les résultats suivants :

| | |
|---|-----------------------|
| Matière employée..... | 0 ^{gr} ,1322 |
| Azote gazeux dégagé..... | 31 ^{cc} ,5 |
| H..... | 760 ^{mm} |
| Température..... | 10° |
| Azote ammoniacal dosé par distillation..... | 0 ^{gr} ,0199 |

Soit en centièmes :

| | |
|-----------------------|---------|
| Azote gazeux..... | 28.60 % |
| Azote ammoniacal..... | 15.05 |

Le calcul pour la réaction ci-dessus exige :

| | |
|-----------------------|---------|
| Azote gazeux..... | 30.06 % |
| Azote ammoniacal..... | 15.03 |

Ici donc encore l'action de CH^2Cl^3 sur l'ammoniaque donne naissance à l'hexaméthylèneamine. Le résultat est le même que si l'on prenait l'aldéhyde correspondante CH^2O .



Du corps en C^1 on passe à la base en C^6 .

Il y a seulement un contraste frappant entre l'activité de réaction de CH^2Cl^3 et CH^2ClBr . Le premier a une action à peu près nulle à froid, assez lente à chaud; le second réagit assez facilement à froid, violemment à chaud.

La substitution de Br à Cl dans CH^2Cl^3 a suffi pour donner à la nouvelle molécule une très grande activité.

(Travail fait au laboratoire de M. Prunier.)

N° 104. — Préparation de l'hexachlorophénol α ; par M. Et. BARRAL.

L'hexachlorophénol α a été obtenu par Langer (1), en faisant agir le chlore sec sur la pentachloraniline en solution acétique, et

(1) *Ann. d. Chem. und Phys.*, t. 215, p. 122.

par M. L. Hugouenq (1), en chlorurant l'anisol en présence du chlorure d'antimoine.

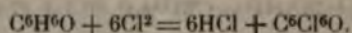
M. Hugouenq supposant que l'hexachlorophénol, pouvait être obtenu par cette méthode, en partant du phénol, j'ai cherché, sur son conseil, à le préparer en faisant passer un courant de chlore sec dans du phénol additionné de pentachlorure d'antimoine.

Je me suis rapidement aperçu que la chloruration du phénol en présence du pentachlorure d'antimoine est loin d'être facile.

Dans la série des transformations du phénol, il se produit, en effet, du pentachlorophénol ne fondant qu'à 185-186°, tandis que l'hexachlorophénol est détruit partiellement dès la température de 140° en présence du chlore et du perchlorure d'antimoine, comme j'ai pu m'en rendre compte à la suite de plusieurs insuccès.

De plus, cette préparation est très pénible par suite de l'obstruction, soit du tube à dégagement du chlore par le pentachlorophénol, soit du col de la cornue et des tubés par le pentachlorophénol volatilisé et par une combinaison noire de pentachlorophénol et de chlorure d'antimoine.

A la suite de plusieurs essais, dont quelques-uns m'ont donné des résultats négatifs, il m'a été possible de déterminer les conditions dans lesquelles l'opération doit s'effectuer pour obtenir, en hexachlorophénol pur, un rendement se rapprochant de 80 0/0 de la quantité que l'on obtiendrait, d'après la théorie, si le phénol était transformé intégralement en hexachlorophénol d'après l'équation :



1° Le pentachlorure d'antimoine ne doit pas être ajouté directement au phénol, dès le début de l'opération; mais il faut l'incorporer au phénol déjà transformé en dichlorophénol, de préférence en trichlorophénol.

En ajoutant, au contraire, le pentachlorure d'antimoine au phénol, il se produit une vive réaction; la substance prend une coloration rouge-noirâtre, et il se forme ultérieurement une assez forte proportion de produits goudronneux qui rendent la purification difficile et diminuent le rendement.

2° L'addition de pentachlorure d'antimoine doit se faire dans la proportion de 4 à 5 0/0 du phénol employé; au-dessous de 4 0/0, la chloruration se fait mal, tandis qu'au-dessus de 5 0/0, la quantité des produits goudronneux est augmentée.

(1) Thèse de Paris, 1890.

3° La température ne doit pas dépasser 135°, malgré la formation d'un corps intermédiaire, le pentachlorophénol, fondant à 185-186°. Au-dessus de 140°, sous l'influence du chlore et du pentachlorure d'antimoine, l'hexachlorophénol est décomposé plus ou moins complètement en perchlorodioxydiphénylène et en produits goudronneux. Cette décomposition, qui est le plus souvent partielle, se produit parfois assez brusquement : on entend un crépitement et la température s'élève rapidement de 10 et même 20 degrés. Dans ce dernier cas, la préparation est complètement manquée, la masse est presque complètement insoluble dans la ligroïne et ne contient pas d'hexachlorophénol.

Préparation. — Dans une cornue tubulée de 1,5, on met 500 grammes de phénol synthétique, dans lequel on fait arriver du chlore sec ; l'acide chlorhydrique qui se dégage est reçu dans l'eau, pour se rendre compte de la marche de l'opération.

Lorsque le chlore n'est plus complètement absorbé, même à 90-100°, ce qui arrive lorsque le phénol a été à peu près complètement transformé en $C^6H^3Cl^3O$, on ajoute 25 grammes de pentachlorure d'antimoine, et on continue le courant de chlore, en élevant lentement la température jusqu'à 125-130°.

D'abord liquide, la substance se solidifie peu à peu, en se transformant en pentachlorophénol ; le chlore est de plus en plus difficilement absorbé et finalement ne peut plus traverser la masse devenue solide. Pour éviter cet accident désagréable, sans élever la température au-dessus de 130°, j'ai tourné la difficulté en relevant peu à peu le tube, jusqu'à faire dégager le chlore à la surface, au moment où le contenu de la cornue devient solide.

Après quelques heures, il se produit, au-dessous du tube, un peu d'hexachlorophénol (liquide à cette température), qui sert d'amorce pour continuer la chloruration ; le pentachlorophénol se transforme d'abord lentement et se creuse d'une petite cavité pleine d'hexachlorophénol liquide, dans laquelle on enfonce progressivement le tube à dégagement du chlore, dont l'absorption se fait de plus en plus facilement, à mesure que la masse se liquéfie.

L'opération est terminée lorsque l'augmentation de poids de la cornue est de 1106 grammes, correspondant à la transformation théorique du phénol en hexachlorophénol, malgré les produits secondaires formés.

Si on arrête trop tôt l'opération, il reste un peu de pentachlorophénol dont il est assez difficile de débarrasser le produit. Pour une augmentation de poids plus considérable, il se fait des octochlorophénols, très solubles dans les dissolvants, et qui cristal-

lisent dans les dernières parties de la purification, sous forme de prismes blancs.

On laisse refroidir, on abandonne pendant trois ou quatre jours, pour que la solidification soit complète et le traitement plus facile.

La masse solide, très dure, cristalline, de coloration brune, est pulvérisée, lavée à l'acide chlorhydrique dilué et à l'eau.

Après dessiccation complète, la substance est dissoute, au bain-marie bouillant, dans le tiers de son poids de ligroïne; le liquide brun foncé est filtré à chaud. Si l'opération a été bien faite, il doit seulement rester sur le filtre un très faible résidu rougeâtre, contenant de l'antimoine, soluble en grande partie dans le benzène.

La solution abandonne par refroidissement une masse de gros cristaux jaunes, souillés par une matière goudronneuse; il suffit de deux cristallisations dans le benzène, pour avoir de l'hexachlorophénol pur, fondant à 107°. Pour l'obtenir chimiquement pur, il suffit de le faire recristalliser dans l'éther de pétrole.

On peut retirer presque tout l'hexachlorophénol des résidus, par des cristallisations alternativement faites dans la ligroïne et le benzène. Il reste enfin une matière visqueuse noirâtre, dans laquelle se forment à la longue des cristaux très difficiles à purifier, que je me propose d'étudier.

J'ai désigné cet hexachlorophénol, fondant à 107°, sous le nom d'hexachlorophénol α , pour le distinguer de celui dont le point de fusion est 46°.

Au lieu de s'arrêter à la transformation du phénol en hexachlorophénol, en continuant à faire passer du chlore jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'augmentation de poids, j'ai obtenu des cristaux blancs formés d'un mélange de plusieurs octochlorophénols, C_6Cl_8O , dont l'étude fera l'objet d'une communication ultérieure.

(Travail fait au laboratoire de chimie médicale et pharmaceutique, à la Faculté de médecine de Lyon.)

N° 105. — Etude thermique des acides nitrobenzoïques. Influence de l'isomérisie. Influence de la substitution nitrée; par M. MASSOL.

Les acides nitrobenzoïques qui ont servi à ces expériences ont été purifiés avec soin. Ce travail préliminaire a été d'autant plus nécessaire que les acides fournis par le commerce sont très impurs et qu'ils renferment un mélange des isomères. J'ai même trouvé dans un échantillon d'acide orthonitrobenzoïque, outre de l'acide benzoïque, 11,90 0/0 de sulfate de baryte.

A. *Chaleurs de dissolution des acides nitrobenzoïques.* — Le peu de solubilité de ces acides dans l'eau ne permet pas de déterminer les chaleurs de dissolution avec assez d'exactitude; j'ai préféré dissoudre l'acide solide dans la soude. Les nombres obtenus sont la somme algébrique de deux effets thermiques : 1° la chaleur de dissolution de l'acide dans l'eau; 2° la chaleur de neutralisation par la base.

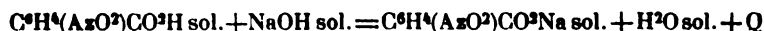
J'ai obtenu dans des conditions identiques, pour 167 grammes d'acide (poids moléculaire) dissous dans quatre litres de soude caustique (NaOH=40), vers 10°.

| | |
|--------------------------------|----------------------|
| Acide orthonitrobenzoïque..... | +9,45 ^{cal} |
| — métanitrobenzoïque..... | +7,15 |
| — paranitrobenzoïque..... | +6,20 |

B. *Chaleurs de dissolution des sels de soude anhydres.* — Les nitrobenzoates de soude séchés jusqu'à complète déshydratation ont été dissous dans l'eau (poids moléculaire : 189 grammes dans quatre litres). J'ai obtenu vers 10° :

| | |
|----------------------------------|----------------------|
| Orthonitrobenzoate de soude..... | +0,31 ^{cal} |
| Métanitrobenzoate de soude..... | -1,03 |
| Paranitrobenzoate de soude..... | -1,90 |

C. *Chaleurs de formation des sels à l'état solide.* — Les données précédentes ont permis de calculer les chaleurs de formation des trois nitrobenzoates de soude solides, à partir de l'acide solide et de la base solide suivant l'équation :



J'ai trouvé dans ces conditions :

| | |
|----------------------------------|-----------------------|
| Orthonitrobenzoate de soude..... | +20,39 ^{cal} |
| Métanitrobenzoate de soude..... | +19,39 |
| Paranitrobenzoate de soude..... | +19,31 |

D. — 1° Les nombres ci-dessus, rapprochés de la chaleur de formation du benzoate de soude + 17^{cal},4, montrent l'influence du groupe (AzO²) substitué à un atome d'hydrogène dans la molécule. Il augmente l'acidité totale au même titre que le chlore (1), le brome (2) ou l'oxygène (3).

2° La comparaison des chaleurs de formation des trois sels de

(1) LOUGUININE, Acides chloracétiques [*Ann. Chim. Phys.* (5), t. 17, p. 250].

(2) MASSOL, Acide bibromomalonique (*C. R.*, t. 114, p. 1200).

(3) MASSOL, Étude thermique des acides-alcools (*C. R.*, t. 113, p. 1047).

soude, montre la variation résultant de la position relative du groupe AzO^2 par rapport au carboxyle : la quantité totale de chaleur dégagée diminue à mesure que le groupe AzO^2 s'éloigne de l'hydrogène acide. Ce résultat est conforme à celui que j'ai publié à propos des acides phthaliques (1) : pour les trois phthalates de soude, la chaleur de formation du sel solide diminue avec l'écartement des 2 groupes carboxyliques (ortho $+44^{\text{cal}},24$; méta $+39^{\text{cal}},12$; para $+38^{\text{cal}},42$).

3° Il y a lieu d'observer aussi que dans ces deux séries d'isomères (acides phthaliques et acides nitrobenzoïques), les acides méta et para produisent des effets thermiques très rapprochés, tandis que l'acide ortho s'éloigne sensiblement de ses isomères et possède une énergie de combinaison supérieure.

4° Enfin, en rapprochant les chaleurs de formation à l'état solide des sels de soude des quatre acides : benzoïque, ortho-oxy-benzoïque ou salicylique, ortho-nitro-benzoïque et ortho-phthalique,

| | | Augmentation
par rapport
au benzoate
de soude. |
|--------------------------------------|-------------------|---|
| | ^{cal} | ^{cal} |
| Benzoate de soude | $+17,40$ | " |
| Salicylate de soude | $+19,15$ | $+1,75$ |
| Orthonitrobenzoate de soude | $+20,39$ | $+2,99$ |
| Orthophthalate neutre de soude | $+22,12 \times 2$ | $+4,72$ |

dans lesquels le groupe carboxylique occupe la même position par rapport aux groupes électro-négatifs substitués (oxhydrile phénolique, radical nitrique, 2° carboxyle), l'on observe des différences qui mesurent l'augmentation de la valeur acide de la molécule sous l'influence de la substitution.

L'oxhydrile phénolique a moins d'action que le groupe AzO^2 , et ce dernier est moins électro-négatif que le carboxyle CO^2H .

N° 106. — Sur la préparation des acides acétylgallique et acétyldibromogallique et le dosage de l'acétyle dans ces combinaisons ; par M. Paul SISLEY.

Au cours de recherches sur les acides oxycarboxyliques, j'ai eu l'occasion d'étudier les dérivés acétylés de l'acide gallique et le dosage de l'acétyle dans ces composés.

Ces essais me permettent d'affirmer que contrairement à l'opi-

(1) Étude thermique des acides organiques [Ann. Chim. Phys. (7), t. 1, p. 145].

nion émise par M. Nachbaur et conformément aux recherches déjà effectuées sur ce sujet par M. A. Biétrix (*Bull. Soc. chim.* 5 mars 1893) l'acide gallique et ses dérivés ne peuvent donner naissance à des combinaisons tétracétylées dans lesquelles le carboxyle serait éthérifié, l'éthérification ne portant que sur les groupes phénoliques.

Mes recherches m'ont également permis de relever quelques erreurs commises par mes devanciers. Ce sont les résultats de ces recherches que je me propose d'exposer aujourd'hui.

Pour doser l'acétyle dans ces composés j'ai employé le procédé connu consistant dans la saponification par la soude, la distillation en présence de l'acide phosphorique et le titrage de l'acide acétique distillé. Appliqué au cas particulier des acides acétylgallique ce procédé nécessite pour réussir diverses précautions.

La saponification s'effectue dans une petite cornue tubulée de 125 centimètres cubes. On relève le col de la cornue que l'on incline à 45° et on adapte à la tubulure un tube droit faisant fonction de cohobateur, puis on introduit 3 ou 4 grammes de la substance à analyser exactement pesée, 5 centimètres cubes d'alcool pur, et 2 à 3 grammes de soude pure dissoute dans 15 centimètres cubes d'eau distillée. On chauffe jusqu'à saponification complète, ce qui n'exige que quelques minutes grâce à l'addition d'alcool. On chasse l'alcool par distillation et on laisse refroidir.

La cornue une fois refroidie, on la remplit à moitié avec de la ponce en petits grains, de façon à absorber la totalité du liquide, on met le col en communication avec un réfrigérant muni d'un tube effilé plongeant dans un verre contenant 50 centimètres cubes de soude normale, puis on ajoute dans la cornue 10 centimètres cubes d'acide phosphorique pur à 60° B. et on adapte de suite à la tubulure un tube coudé la mettant en relation avec un ballon d'un litre à moitié rempli d'eau; une pince à vis permet d'interrompre la communication avec ce ballon et le bouchon du ballon est muni d'un tube effilé fermé à la lampe, dont on peut casser la pointe le cas échéant pour donner issue à la vapeur d'eau.

La cornue baigne dans un bain de chlorure de calcium saturé que l'on porte à l'ébullition, on mène la distillation jusqu'à siccité, puis on porte l'eau du ballon à l'ébullition, on fait ainsi passer un courant de vapeur d'eau qui entraîne les dernières traces d'acide acétique. Cette opération est absolument nécessaire; des essais préliminaires nous ont montré qu'il est impossible de chasser la totalité de l'acide acétique par simple distillation, la ponce aug-

mentant considérablement la surface de la matière facilite beaucoup l'entraînement des dernières traces d'acide acétique.

Lorsqu'on juge l'opération terminée, on retire le verre contenant les 50 centimètres cubes de soude normale, et on le remplace par un second renfermant 50 centimètres cubes d'eau plus 1 centimètre cube de soude normale que l'on colore avec une à deux gouttes de phénolphthaléine et on continue la distillation. Si au bout de dix minutes un titrage à l'acide sulfurique normal n'accuse aucune proportion de soude consommée, on peut considérer l'opération comme terminée, sinon on ajoute à nouveau 1 centimètre cube de soude et on continue la distillation jusqu'à entraînement complet de l'acide acétique.

Le contenu du verre est titré par l'acide sulfurique normal en présence de phénolphthaléine jusqu'à décoloration (le tournesol et la cochenille sont de mauvais indicateurs de l'acide acétique).

Si l'on a eu de l'acide carbonique entraîné en même temps que l'acide acétique, ce qui est le cas des acides acétylgallique, dibromogallique, tannique et de la catéchine acétylée, on porte à l'ébullition la liqueur neutralisée pour chasser l'acide carbonique et par ébullitions et titrages alternatifs en ayant soin de ne pas ajouter un excès de liqueur normale acide, on arrive à chasser la totalité de l'acide carbonique sans entraîner d'acide acétique, on arrête le titrage lorsque la liqueur neutralisée ne redevient plus rose par ébullition de deux minutes.

On lit alors le volume de solution acide normale que l'on déduit des 50 centimètres cubes de soude et de la quantité de soude neutralisée, on calcule l'acide acétique correspondant à la quantité de matière employée.

Préparation des acides acétylgalliques. — Nachbaur (*Journ. f. prakt. Chem.* t. 72, p. 431) a signalé un acide gallique tétracétylé; dernièrement M. A. Biétrix dans une communication adressée à la Société chimique (5 mars 1893) sur les acides triacétyldibromogallique et tribenzoyldibromogallique conclut à la non-existence de ce composé. Pour baser ses conclusions M. Biétrix a dosé le brome dans le dérivé ultra acétylé de l'acide dibromogallique qu'il a préparé par l'action du chlorure d'acétyle sur l'acide dibromogallique, le brome correspondait au dérivé triacétylé, ce qui lui a permis d'affirmer la non-existence de l'acide dibromogallique tétracétylé signalé par Priwoznik et par extension celle de l'acide tétracétylgallique de Nachbaur.

M. Biétrix décrit l'acide triacétyldibromogallique comme une matière amorphe difficile à purifier qu'il n'a pas réussi à faire cris-

talliser, comme purification, il s'est contenté de laver le produit précipité par l'eau, à l'eau froide et à le sécher dans le vide.

Or des premiers essais que nous avons faits sur l'acide gallique, il résultait que le lavage à l'eau froide ne suffisait pas pour éliminer la totalité du chlore dans le produit brut de l'action du chlorure d'acétyle sur l'acide gallique. Nous avons pensé qu'il pouvait en être de même pour l'acide dibromogallique et que dans ce cas la pesée du bromure d'argent ne suffisait plus à trancher la question. C'est pourquoi il nous a paru intéressant de chercher à préparer les acides acétylgallique et acétyldibromogallique dans un état de pureté parfait c'est-à-dire bien cristallisés et à joindre au dosage très utile du brome celui de l'acétyle d'après la méthode décrite précédemment.

Lorsqu'on chauffe au réfrigérant à reflux l'acide gallique parfaitement sec avec du chlorure d'acétyle anhydre, il n'y a pas réaction. Pour que l'éthérification puisse se produire, il faut que le mélange renferme des traces d'eau. D'autre part l'acide chlorhydrique qui se dégage en abondance dans ce cas tend à saponifier la matière, aussi le produit brut de la réaction versé dans l'eau et lavé après solidification jusqu'à ce que les eaux de lavage ne soient plus acides, et desséché, donne toujours à l'analyse une teneur en acide acétique légèrement inférieure à celle qu'exigerait le dérivé triacétylé.

D'autre part, le produit renferme toujours un peu de chlore que l'on ne peut éliminer par lavage, des dosages nous ont donné de 0,5 à 1 0/0 de chlore.

Ces raisons nous ont fait renoncer à l'emploi du chlorure d'acétyle dont s'était servi M. Biétreix, pour employer l'anhydride acétique qui donne de bien meilleurs résultats.

On chauffe vingt minutes au réfrigérant à reflux de l'acide gallique sec avec 7 à 8 fois son poids d'anhydride acétique. La liqueur refroidie est versée dans l'eau bien froide, on obtient une couche visqueuse insoluble de combinaison acétylée dissoute dans un excès d'anhydride qui ne tarde pas à se solidifier au contact de l'eau, on jette sur filtre et on lave à l'eau bien froide jusqu'à ce que les eaux de lavage ne soient plus acides; on sèche sur une brique poreuse, puis à l'exsiccateur au-dessus de l'acide sulfurique et on reprend à nouveau la matière sèche par 2 à 3 fois son poids d'anhydride acétique et on recommence l'opération comme précédemment.

On obtient ainsi une masse blanche amorphe possédant encore légèrement l'odeur d'anhydride acétique, cette odeur disparaît par

dessiccation prolongée dans le vide, mais même à ce moment la matière renferme encore un très léger excès d'acétyle comme le démontrent les dosages. C. Bottinger (*Moniteur scient.*, 1888, p. 684) avait déjà signalé un phénomène analogue avec les dérivés acétylés de l'acide quercitannique.

C'est la présence de ce petit excès d'anhydride acétique qui donne au produit brut la propriété de fondre dans l'eau bouillante. Ce phénomène a lieu également avec l'acide acétyldibromogallique et c'est sans doute ce phénomène qui a fait attribuer par M. Biétrieux un point de fusion beaucoup trop faible pour l'acide acétyldibromogallique.

L'acide acétylgallique brut est soluble dans l'alcool, l'éther, l'acétone, l'acide acétique cristallisable, mais ces dissolvants le laissent déposer de ses solutions chaudes sous forme d'un liquide épais incristallisable. Nous avons réussi à le faire cristalliser par dissolution dans le toluène bouillant; par refroidissement on obtient une abondante cristallisation en aiguilles prismatiques incolores très légères perdant à l'air du toluène de cristallisation en devenant opaques. Séché à l'air il renferme encore des traces de toluène qu'il perd sans altération par dessiccation à 120°. Soumis à l'analyse il a donné les nombres suivants pour l'acétyle :

| | |
|---|---------|
| Acide acétique..... | 60.50 % |
| La formule $C^6H^2(OC^2H^3O)^3CO^2H$ exige..... | 60.81 |
| La formule $C^6H^2(OC^2H^3O)^3CO^2C^2H^3O$ exige..... | 71.00 |
| La formule $C^6H^2(OC^2H^3O)^2OHCO^2H$ exige..... | 47.24 |

Nous avons donc affaire à l'acide triacétylgallique, l'éthérification n'a porté que sur les OH phénoliques (point de fusion 151°).

Ce corps est insoluble dans l'eau, mais bouilli avec l'eau il se saponifie lentement et entre en dissolution en cédant à l'eau une partie de son acide acétique, par refroidissement on obtient une belle cristallisation en aiguilles prismatiques très brillantes, ces cristaux représentent l'acide gallique diacétylé que l'on purifie de traces du dérivé triacétylé par une nouvelle cristallisation dans l'eau. Il donne alors à l'analyse, produit séché à 120° (point de fusion 162°) :

| | |
|---|---------|
| Acide acétique..... | 47.76 % |
| La formule $C^6H^2OH(OC^2H^3O)^2CO^2H$ exige..... | 47.24 |
| La formule $C^6H^2(OH)^2(OC^2H^3O)CO^2H$ | 28.30 |

Dosage de l'eau.

| | |
|---|--------|
| Eau | 3.30 % |
| La formule $C^{11}H^{10}O^7.H^2O$ exige..... | 6.61 |
| La formule $(C^{11}H^{10}O^7)^2H^2O$ exige..... | 3.30 |

La solution alcoolique de l'acide triacétylgallique n'est pas colorée par le perchlorure de fer.

L'acide diacétylgallique donne un précipité jaune clair mais pas de coloration.

On voit donc que la présence de deux hydroxyles libres est au moins nécessaire pour que l'acide gallique colore les sels de fer.

L'eau de chaux et les alcalis ne colorent pas immédiatement les solutions des acides acétylgalliques, la coloration brunâtre n'apparaît qu'après que le produit s'est saponifié. Le nitrate d'urane ne colore pas leurs solutions comme cela a lieu avec l'acide gallique.

Tous les essais que nous avons faits dans le but d'obtenir des dérivés monoacétylés ont échoué ; l'acide gallique diacétylé n'est pas saponifié par ébullition avec l'eau ; chauffé sous pression en solution aqueuse ou alcoolique, la saponification est complète.

L'action de l'anhydride acétique en quantité plus faible que dans les essais précédents ne conduit pas à de meilleurs résultats.

L'acide dibromogallique pur soumis à l'acétylation dans les mêmes conditions que l'acide gallique, nous a donné un produit amorphe qui a été purifié par cristallisation dans le toluène bouillant qui l'abandonne par refroidissement en belles aiguilles prismatiques parfaitement blanches qui ne renferment pas de toluène de cristallisation.

L'analyse a donné :

| | |
|---|---------|
| Acide acétique..... | 40.20 % |
| La formule $C^6Br^2(OC^2H^3O)^3COOH$ exige..... | 39.64 |
| La formule $C^6Br^2(OC^2H^3O)^3COO(C^2H^3O)$ exige).... | 48.38 |

Le dosage du brome a donné :

| | |
|---|---------------------|
| Matière employée..... | 0,625 ^{gr} |
| AgBr..... | 0,516 |
| Brome..... | 0,219 |
| Br..... | 35.03 % |
| La formule $C^6Br^2(OC^2H^3O)^3COOH$ exige..... | 35.23 |

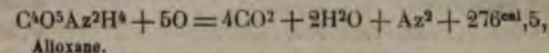
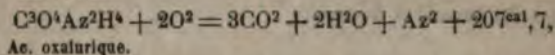
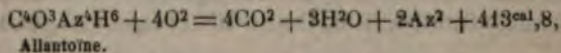
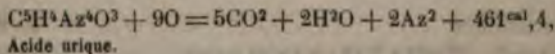
Nous avons donc bien affaire à l'acide triacétyldibromogallique (point de fusion 168°). M. Biétrieux avait trouvé pour le produit brut

94-95°. L'acide triacétildibromogallique pur sous l'influence des alcalis étendus se colore lentement en rose, mais la réaction n'a pas lieu de suite comme avec le produit brut. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique. Bouilli avec l'eau il ne donne pas comme l'acide gallique un dérivé diacétylé, mais est entièrement et facilement saponifié, cependant que l'acide dibromogallique régénéré s'altère avec perte d'acide carbonique. Pas plus que l'acide triacétylgallique il ne colore les sels de fer.

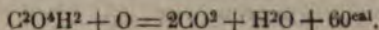
(Travail fait au laboratoire d'essais et de recherches de MM. Renard, Villet et Bunand, teinturiers à Lyon.)

N° 107. — Sur l'énergie totale mise en jeu dans l'organisme par la combustion des albuminoïdes; par M. C. MATIGNON.

MM. Berthelot, André et Petit (1) ont déterminé la chaleur de combustion de l'urée et des principaux albuminoïdes susceptibles de jouer un rôle alimentaire; ils ont déduit de ces résultats l'énergie totale mise en jeu dans l'organisme par la combustion des albuminoïdes. J'ai mesuré, en outre, la chaleur de combustion de l'acide urique et de ses produits d'oxydation, la connaissance de ces nouveaux nombres permet de préciser certains points relatifs à la production de la chaleur animale. Il est juste de remarquer de suite que les conclusions suivantes sont absolument indépendantes des transformations successives que subissent les corps ingérés dans l'organisme et du mode de production des produits excrétés, soit que ceux-ci résultent d'une synthèse locale ou d'une oxydation lente et progressive. Les équations suivantes traduisent immédiatement les résultats relatifs à la combustion de l'acide urique et de ses produits d'oxydation :



On a de même pour l'acide oxalique

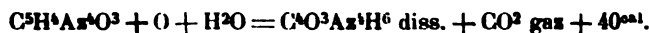
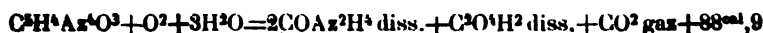


(1) BERTHELOT et PETIT, *Comptes rendus*, t. 109, p. 759. — BERTHELOT et ANDRÉ, *Comptes rendus*, t. 110, p. 925.

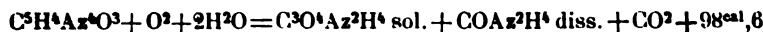
Si l'acide urique était brûlé complètement avec élimination d'azote, phénomène peu probable, étant donné la petite quantité d'azote éliminé à l'état libre, on aurait alors une énergie équivalente à 461^{cal},4 pour la combustion d'une molécule d'acide urique. En réalité, la combustion est incomplète et donne lieu le plus souvent à de l'acide carbonique et de l'urée ; en effet, par l'ingestion directe de l'acide urique dans l'organisme, un grand nombre d'expérimentateurs, parmi lesquels Zabelin, Neubauer et Stokwis, ont pu retrouver dans les produits d'élimination une augmentation d'urée correspondant à la quantité d'acide urique



Frerichs et Wöhler ont montré qu'il pouvait donner naissance en même temps à l'acide oxalique et Salkowski a prouvé qu'il pouvait fournir de l'allantoïne ; ces deux modes d'oxydation incomplète sont représentés par les équations suivantes :



L'acide oxalurique, produit constant des urines, et l'alloxane, dont la présence a été constatée séparément par Liebig et Lang dans certains cas pathologiques, proviennent très probablement de l'oxydation de l'acide urique :



En réalité, l'oxygène qui entre en réaction dans l'organisme a dégagé au préalable 15^{cal},2 par molécule en se combinant au sang, d'après M. Berthelot (1), ce qui réduit la grandeur de ces réactions thermiques aux suivantes :

| | |
|---------------------------------------|------------------------|
| Combustion complète avec l'azote..... | + 394,8 ^{cal} |
| — avec CO ² | + 129,0 |
| — avec l'acide oxalique..... | + 74,1 |
| — avec l'allantoïne..... | + 32,7 |
| — avec l'acide oxalurique..... | + 83,8 |
| — avec l'alloxane..... | + 18,3 |

L'acide urique doit être regardé, en partie tout au moins comme un terme intermédiaire entre les albuminoïdes et l'urée dans la

(1) *Annales de chimie et de physique*, 6^e série, t. 20, p. 193.

transformation régressive des aliments par suite d'une oxydation incomplète des premiers termes : l'augmentation de l'acide urique chez les sujets qui oxydent imparfaitement, sa production directe par oxydation de la nucléine des noyaux cellulaires et du sang, récemment démontrée par H. Horbaczewski, sont autant de faits à l'appui de cette manière de voir.

Dans leur travail sur les albuminoïdes, MM. Berthelot et André ont trouvé comme valeur moyenne de la chaleur de combustion par gramme de matière, $+5^{\text{cal}},691$ et pour un poids de substance contenant 1 gramme de carbone $+10^{\text{cal}},870$; ces nombres vont me permettre de calculer la chaleur dégagée par la transformation totale d'un albuminoïde, soit en acide urique, soit en urée, le carbone et l'hydrogène oxydés étant, bien entendu, éliminés à l'état d'acide carbonique et d'eau; quant au soufre, j'admettrai que son élimination a lieu sous forme d'acide sulfurique, forme sous laquelle on le retrouve en majeure partie.

D'après les analyses des différents albuminoïdes qui ont conduit à la détermination de la chaleur de combustion fixée plus haut, je prendrai pour le contenu en azote 16,6 0/0. J'en déduis que pour obtenir 1 molécule d'acide urique ou 2 molécules d'urée, il faudra brûler 337 grammes d'albuminoïde, ce qui permet d'écrire les équations suivantes :

$$(1) \begin{cases} 337 \text{ grammes albuminoïde} + \text{oxygène} \\ = \text{ac. carbon.} + \text{eau} + \text{azote} + \text{ac. sulfurique étendu} + 1920^{\text{cal}}, \end{cases}$$

quand l'albuminoïde est brûlé complètement; si l'azote est éliminé à l'état d'urée ou à l'état d'acide urique, on a les dégagements suivants :

$$(2) \begin{cases} 337 \text{ grammes albuminoïde} + \text{oxygène} \\ = 2\text{COAz}^2\text{H}^1 \text{ sol.} + \text{ac. carbon.} + \text{eau} + \text{ac. sulf. étendu} + 1617^{\text{cal}}, \end{cases}$$

$$(3) \begin{cases} 337 \text{ grammes albuminoïde} + \text{oxygène} \\ = \text{C}^3\text{O}^3\text{Az}^4\text{H}^6 \text{ sol.} + \text{ac. carbon.} + \text{eau} + \text{ac. sulf. étendu} + 1458^{\text{cal}}, 6. \end{cases}$$

L'équation (2) correspond, du moins en grande partie, à la combustion des albuminoïdes chez les mammifères; l'arrêt des transformations à l'urée diminue ainsi la chaleur de 1/6.

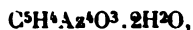
La troisième égalité entraîne une perte d'énergie égale au 1/4 de la première quantité, et au 1/8 de la seconde. Fourcroy et Vauquelin ont montré que chez les serpents les produits d'élimination étaient composés presque exclusivement d'acide urique; chez les oiseaux ils n'ont trouvé que des traces d'urée; Minkowski a trouvé

depuis, chez l'oie, jusqu'à 60 0/0 d'acide urique sous forme de sel ammoniacal. La combustion des albuminoïdes paraît donc s'effectuer chez les serpents et les oiseaux suivant le troisième mode; il en résulte qu'elle correspond chez eux à une source d'énergie moindre d'environ 1/8 que chez les mammifères, énergie capable de se transformer en énergie sensible, soit sous forme de travail suivant des lois encore inconnues, soit sous forme de chaleur animale en maintenant à peu près constante la température du corps. Chez les serpents, où les combustions sont très ralenties, et en outre incomplètes, il en résulte une faible production de chaleur; chez les oiseaux, au contraire, la température du corps est cependant supérieure à celle des mammifères; or, comme la nourriture des uns et des autres contient à peu près les mêmes proportions d'hydrates de carbone, de matières grasses et d'albuminoïdes, il en résulte pour eux la nécessité de compenser la perte précédente, soit par une plus grande mise en œuvre de matériaux, soit peut-être par une combustion partielle des albuminoïdes avec élimination d'azote, combustion définie par l'équation (1). Malheureusement, le manque de faits expérimentaux ne me permet pas de décider quelle est celle de ces deux conséquences qui est exacte.

L'acide urique paraît ne pas provenir uniquement de l'oxydation incomplète des albuminoïdes : il pourrait se produire synthétiquement dans l'intérieur de l'organisme; c'est du moins ce que semblent prouver les expériences de Meyer, Jaffé et Pech, qui retrouvent l'urée administrée à des oiseaux, en grande partie sous forme d'acide urique; de même l'ingestion d'acides amidés et de glycérine dans l'organisme des mammifères augmente un peu la proportion d'acide urique éliminé (Horbaczewski). En tout cas, les déficits signalés plus haut n'en persistent pas moins, quels que soient le mécanisme et le lieu de formation de l'acide urique, puisque la chaleur dégagée ne dépend que des états initial et final; ce n'est que lorsqu'on connaîtra la série des transformations successives et les lieux où chacune d'elles s'opère, qu'on pourra calculer l'énergie mise en jeu dans telle ou telle partie de l'organisme.

N° 108. — Sur l'hydrate d'acide urique, par M. C. MATIGNON.

Fritzsche (1) a obtenu autrefois l'acide urique hydraté



en précipitant lentement par l'acide chlorhydrique une solution

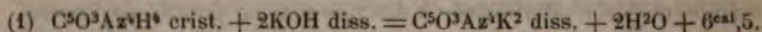
(1) *Journal für praktische Chemie*, t. 17, p. 56.

d'acide urique très impur (excréments de serpent) dans le borax. Cet hydrate, constitué par des cristaux d'un demi-centimètre de longueur, ne peut être reproduit avec l'acide urique pur; toutefois, quand on précipite cet acide de ses solutions alcalines étendues, il se forme toujours au premier instant un précipité floconneux qui se transforme ensuite lentement en paillettes cristallines. Fritzsche a émis l'opinion que le précipité volumineux du début serait peut-être l'hydrate précédent; on ne pourrait l'isoler à cause de la petitesse de ses cristaux qui perdraient leur eau de cristallisation en même temps que leur humidité quand on cherche à les dessécher.

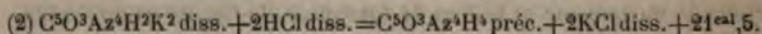
Pour décider la question, je me suis adressé à un procédé purement physique. L'étude de l'énergie calorifique mise en jeu dans les modifications des précipités, sans intermédiaire de perte ou d'addition d'eau de cristallisation, a montré à M. Berthelot qu'il y avait toujours dégagement de chaleur dans le passage du précipité initial à sa modification finale; si donc, il y a ici absorption de chaleur, la question sera résolue; de plus, la formation endothermique de cet hydrate nous donnera l'explication de son instabilité.

La transformation du précipité floconneux est trop lente et donne lieu à un phénomène thermique trop faible pour être mise en évidence directement à l'aide du thermomètre; j'ai dû effectuer les déterminations suivantes pour obtenir la quantité cherchée:

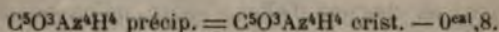
1° Formation d'urate bibasique de potasse dissous à partir de l'acide urique cristallisé et de la potasse étendue;



2° Précipitation de cet urate bibasique dissous par l'acide chlorhydrique étendu employé en quantité rigoureusement équivalente.



On en déduit :



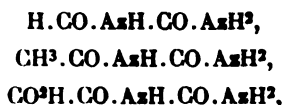
Les nombres précédents sont le résultat de cinq expériences concordantes et la différence notable $0^{\text{cal}},8$ ne peut être mise sur le compte des erreurs expérimentales.

L'équation (2) correspond à l'expérience de vérification que l'on fait toujours dans la détermination des chaleurs de neutralisation; elle donne pour l'acide précipité la même chaleur de formation que pour l'acide isolé qui sert dans la première expérience, toutes les fois que les acides sont bien identiques au point de vue physique

et chimique ; ici, au contraire, la différence des énergies de l'acide urique précipité et de l'acide cristallisé est de 0^{cal},8 ; de plus, elle est du signe prévu dans le cas de la formation d'un hydrate. Ces mesures thermochimiques confirment donc expérimentalement l'hypothèse de Fritzche : l'acide urique précipite de ses dissolutions salines étendues sous la forme d'un hydrate, probablement C²O³.Az⁴H⁴.2H²O, qui se transforme lentement en acide urique cristallisé anhydre.

N° 109. — Dérivés métalliques de la formylurée, de l'acétylurée et de l'acide oxalurique ; par M. C. MATIGNON.

L'examen des formules développées de la formylurée, de l'acétylurée et de l'acide oxalurique

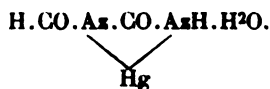


semble indiquer que ces corps sont susceptibles de fournir des dérivés métalliques, par remplacement de l'hydrogène du groupement AzH, placé entre les deux radicaux négatifs CO. J'ai réussi, en effet, à préparer plusieurs de ces dérivés.

Formylurée. — Quand on ajoute un peu de bichlorure de mercure à une solution de formylurée dans l'alcool, puis un peu d'ammoniaque, il se dépose aussitôt un précipité blanc floconneux ; l'azotate d'argent ammoniacal fournit un léger précipité blanc qui noircit peu à peu. Pour préparer en toute sécurité le dérivé mercurique, j'ai versé successivement 1 molécule de chlorure de mercure et 1 molécule de potasse dans 1 molécule de formylurée, afin d'éviter un excès des deux premiers ; le précipité blanc floconneux a été ensuite chauffé légèrement pour le rassembler, puis desséché et analysé :

| | Trouvé. | | Calculé pour |
|---------|---------|-------|--|
| | | | (C ² O ³ .Az ⁴ H ⁴ Hg.H ² O). |
| Hg..... | 64.16 | 64.48 | 65.78 |

Le corps contient donc deux substitutions et la formylurée mercurique doit correspondre probablement à la formule développée suivante :



J'ai d'ailleurs vérifié volumétriquement que la substitution

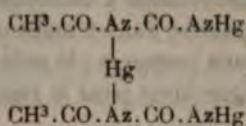
correspondait bien à deux atomes d'hydrogène. Si l'on verse un excès de chlorure mercurique dans un poids connu de formylurée en solution alcoolique, qu'on ajoute ensuite peu à peu de la potasse, il arrive un moment où, le composé mercurique de la formylurée étant formé tout entier, la potasse doit alors fournir le précipité jaune d'oxyde de mercure; toutefois le virage n'est pas net, l'oxyde de mercure formé au début se trouve noyé au milieu du précipité floconneux, on n'aperçoit la coloration jaune que lorsque la potasse introduite est intermédiaire entre deux et trois substitutions. Ce fait me paraît s'accorder pleinement avec la formule précédente.

Acétylurée. — L'acétylurée, traitée par l'acétate d'argent ammoniacal, fournit un précipité blanc; le bichlorure de mercure donne aussi un composé blanc insoluble par addition d'un peu de potasse au mélange des deux solutions; le protochlorure de cuivre ammoniacal précipite un dérivé blanc qui se décompose lentement en noircissant.

L'acétylurée mercurique a été préparée comme la formylurée mercurique; le dosage du mercure a donné :

| | Trouvé. | Calculé. |
|----------|---------|--|
| Hg. | 74.11 | { 75.18 (3 substitutions)
66.66 (2 substitutions) |

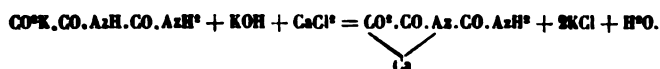
Ce corps se décompose sous l'influence de la lumière, aussi était-il légèrement coloré en noir, quoique le lavage et la dessiccation aient été faits à l'abri de la lumière. D'après l'analyse précédente, il correspond à trois substitutions; sa formule développée paraît être



car les substitutions n'ont certainement pas lieu dans le groupe méthyle. On passe de la formylurée à l'acétylurée en introduisant dans la première CH^3 ; ce radical renforce, dans ce cas particulier, l'acidité du corps, puisque l'on peut effectuer trois substitutions métalliques dans l'acétylurée et deux seulement dans la formylurée.

Acide oxalurique. — L'acide oxalurique peut donner un sel de calcium bibasique $\text{C}^3\text{O}^4\text{Az}^2\text{H}^2\text{Ca}.\text{H}^2\text{O}$. Dans une solution contenant une quantité connue d'oxalurate de potasse, j'introduis successivement 1 molécule de chlorure de calcium et 1 molécule de potasse;

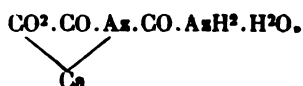
il se forme aussitôt un précipité blanc cristallin d'un sel de chaux, suivant l'équation :



J'ai dosé dans ce nouveau corps la chaux à l'état de sulfate ; deux expériences ont donné :

| | Trouvé. | | Calculé pour
$\text{C}^2\text{O}^2\text{Az}^2\text{H}^2\text{Ca} \cdot \text{H}^2\text{O}.$ |
|---------|---------|-------|--|
| Ca..... | 21.64 | 21.27 | 21.27 |

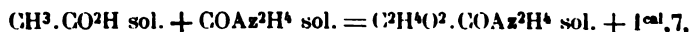
La formule développée est probablement la suivante :



**N° 110. — Sur quelques nouveaux sels d'urée ;
par M. C. MATIGNON.**

J'ai été amené à préparer quelques nouveaux sels d'urée pour déterminer l'énergie mise en jeu dans le passage de ces sels aux uréides correspondantes.

Acétate d'urée. — Je projette l'urée, réduite en poudre, dans l'acide acétique ordinaire ; la liqueur s'échauffe fortement, en même temps qu'il se forme des grumeaux d'acétate qui disparaissent en chauffant légèrement ; par refroidissement, la liqueur visqueuse se prend en une masse de cristaux enchevêtrés, très déliquescents, insolubles dans l'éther. L'étude thermochimique montre que le sel est complètement dissocié dans sa dissolution aqueuse. Sa chaleur de formation est extrêmement faible :

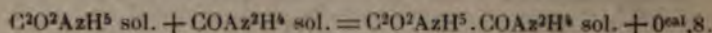


ce qui explique sa décomposition spontanée. Abandonné dans le vide sur l'acide sulfurique, il perd peu à peu son acide acétique et laisse un résidu d'urée.

Amidoacétate d'urée. — On l'obtient en cristaux brillants, de forme tout à fait caractéristique, quand on dissout le glycolle dans une solution d'urée en excès et qu'on fait cristalliser la solution sur l'acide sulfurique ; il se dépose peu à peu de gros cristaux transparents, réunis par groupe de quatre en donnant une croix grecque. Ce sel est anhydre.

| | Trouvé. | Calculé pour
$\text{C}^2\text{O}^2\text{AzH}^2 \cdot \text{COAz}^2\text{H}^2.$ |
|---------|---------|---|
| Az..... | 31.15 | 31.10 |

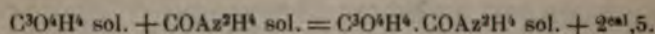
La formation du sel, à partir de ses deux constituants glycolle et urée, dégage seulement 0^{cal},8.



Malonate acide d'urée $\text{C}^3\text{O}^4\text{H}^4 \cdot \text{COAz}^2\text{H}^4$. — Ce sel forme de beaux cristaux transparents, qui ne contiennent pas d'eau de cristallisation :

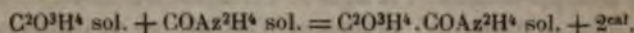
| | Trouvé. | Calculé
pour $\text{C}^4\text{O}^4\text{Az}^2\text{H}^6$. |
|---------|---------|---|
| Az..... | 17.04 | 17.07 |

Sa formation correspond à l'équation thermique suivante :



Le malonate neutre n'existe pas.

Glycolate d'urée. — Il se dépose en une masse blanche de cristaux confus quand on évapore une solution équimoléculaire d'acide glycolique et d'urée; on utilise l'insolubilité de ces cristaux dans l'éther pour les purifier. L'étude thermique de ce sel donne la relation :



Tous ces sels, qui ne contiennent pas d'eau de cristallisation et sont, en général, bien cristallisés, se décomposent intégralement dans leurs constituants acide et urée quand on les dissout dans une quantité d'eau suffisante.

La formation des uréides correspondantes par déshydratation directe ne réussit pas avec les acétate et amidoacétate d'urée, elle correspondrait à une absorption de chaleur considérable; au contraire, la réaction serait notablement exothermique avec les malonate et glycolate d'urée.

N° 141. — L'essence d'ylang-ylang (suite);
par M. A. REYCHLER.

Cette deuxième publication se rattache directement au mémoire n° 74, paru dans ce même volume du *Bulletin*. Je continue, sans préambule, l'examen des fractions VI et VII.

Ces fractions, d'un poids total de 48^{gr},2, ont été soumises à

rectification. En opérant sous une pression d'environ 20 millimètres de mercure, j'ai séparé les sous-produits suivants :

| | |
|-------------------------------|------|
| N° 1. De 133°,5 à 138°,5..... | 7,4 |
| N° 2. De 138°,5 à 143°..... | 28,9 |
| N° 3. De 143° à 146°..... | 4,7 |
| N° 4. Résidu..... | 3 |
| Perte..... | 4,2 |

L'analyse élémentaire des n° 2 et 3 a donné des chiffres qui cadrent suffisamment bien avec la composition d'un terpène. J'ai trouvé :

Pour le n° 2 :

| | |
|--------|---------|
| C..... | 84.77 % |
| H..... | 11.42 |

Pour le n° 3 :

| | |
|--------|---------|
| C..... | 86.91 % |
| H..... | 11.59 |

La théorie prévoit 88,20 et 11,76 0/0. Les substances analysées renfermaient donc un reste de matière oxygénée.

Le poids moléculaire de mes produits, ainsi que leur point d'ébullition, démontrent que l'on se trouve en présence d'un *sesquiterpène*. J'ai d'ailleurs complété la preuve en soumettant les matières 2 et 3 à l'action de l'acide chlorhydrique en solution étherée.

Après plusieurs jours de contact, l'évaporation de l'éther m'a fourni des cristaux noyés dans une masse sirupeuse. Après recristallisation dans l'acétate d'éthyle, la combinaison chlorhydrique formait des aiguilles brillantes, fusibles à 117°. Elle renfermait 24,5 0/0 de chlore (prévision théorique 25,5 pour $C^{15}H^{24}.2HCl$).

Je dois avouer que le rendement en bichlorhydrate cristallisé n'a pas été bien considérable. Il s'est formé surtout des combinaisons huileuses, et ce n'est qu'en y mettant beaucoup de patience que j'ai réussi à isoler environ 3 grammes de bichlorhydrate pur.

L'étude physique du n° 2, c'est-à-dire des 29 grammes de produit de cœur, a conduit aux chiffres suivants :

| | |
|---------------------------|---------------|
| Densité..... | 0,910 à 15° |
| Indice de réfraction..... | 1,50001 à 20° |

Pouvoir rotatoire. — J'ai observé une rotation droite de 46°,4 pour 2 décimètres de substance non diluée.

Plus tard, j'ai songé à vérifier le fait en solution alcoolique, mais, à mon grand regret, j'ai trouvé que j'avais consacré tout ce qui me restait de matière à la préparation du bichlorhydrate. L'interprétation de la rotation observée reste donc hypothétique. Pour ma part, je crois que c'est précisément le sesquiterpène qui contribue le plus à communiquer à l'essence sa forte action lévogyre (86° pour 2 décimètres) et que le pouvoir rotatoire devient :

$$[\alpha]_D = \frac{-133,6}{2 \times 0,910} = -73^\circ,4.$$

Examen des résidus de distillation. — Les résidus du premier fractionnement, additionnés de deux ou trois volumes d'alcool, laissent déposer un précipité visqueux, s'attachant aux parois du vase.

En dissolvant cette matière dans l'éther et la reprécipitant par l'alcool, on augmente la consistance du produit. En répétant ce traitement, on finit par obtenir une matière résinoïde, solide, pulvérisable.

Lavée à l'alcool et séchée sur une assiette poreuse, elle renferme :

| | |
|--------|---------|
| C..... | 86.16 % |
| H..... | 11.58 |

La substance a donc la composition d'un polyterpène, mêlé d'une petite quantité de matière oxygénée. Elle se ramollit à partir de 90° , sans manifester un point de fusion bien net.

Je n'oserais assurer que cette matière existe en notable quantité dans l'essence d'ylang. Il est plus probable qu'elle a pris naissance dans la série des opérations auxquelles la matière première a été soumise.

D'après ce travail préliminaire, la composition de l'essence d'ylang-ylang s'annonce donc comme assez complexe. Outre l'acide benzoïque, déjà découvert par M. Gal, elle renferme de l'ylangol, totalement ou partiellement étherifié, un sesquiterpène et un polyterpène résinoïde. Pour arriver à une séparation plus nette de tous ces produits, j'ai cru qu'il valait mieux ne pas distiller directement, mais suivre l'exemple du chimiste Français, en écartant tout d'abord les acides par saponification. La quantité de potasse nécessaire à cette opération m'était approximativement indiquée par la quantité d'acide benzoïque trouvée antérieurement.

A cette nouvelle étude analytique, j'ai consacré 96gr,5 d'essence.

Instruit par ma première expérience, j'ai cru que 10 grammes

de potasse (valant 7^{gr},54 de KOH vraie) suffiraient amplement au traitement alcalin. J'ai donc chauffé une première fois ma substance avec une solution alcoolique de la quantité indiquée de potasse, puis, après addition d'eau, j'ai fait la distillation alcaline dans un courant de vapeur.

Le distillat huileux, additionné de la matière récupérée par extraction étherée des eaux de distillation, pesait en tout 81 grammes.

Les résidus de distillation, débarrassés par l'éther de 4 grammes de matière résinoïde, puis acidifiés par HCl, ont donné, par précipitation directe et par quadruple extraction étherée, 2^{gr},4 d'acide benzoïque.

Faisant l'addition de tous les produits obtenus, tenant compte d'ailleurs d'une perte par adhérences, estimée à 2^{gr},5, on retrouve 89^{gr},9 de matière.

Qu'étaient devenus les 6 à 7 grammes manquants? Pour les retrouver, j'ai fait l'examen des eaux-mères de l'acide benzoïque. Après addition de potasse jusqu'à réaction alcaline, je les ai évaporées à sec et j'ai extrait le résidu par l'alcool absolu. Dans la solution filtrée, j'ai lancé un courant d'acide carbonique pour précipiter à l'état de carbonate la potasse dissoute. Après une nouvelle filtration, l'évaporation de l'alcool a laissé un résidu salin qui a été repris par l'eau et soumis à la précipitation fractionnée par le nitrate d'argent. Écartant par filtration les grumeaux de chlorure d'argent produits par les premières gouttes du réactif et continuant ensuite l'addition de ce dernier, j'ai obtenu une belle cristallisation d'acétate d'argent (trouvé 63,4 et 64,1 0/0 d'argent dans des fractions différentes du précipité). J'ai pu recueillir et peser environ 5 grammes de cette substance, mais ce poids ne donna aucune idée de la quantité d'acide acétique à trouver. Cette quantité doit être très considérable.

On peut la déduire avec quelque approximation de la potasse employée et de l'acide benzoïque obtenu. Si toute la potasse était passée à l'état de benzoate et d'acétate, l'acide acétique devrait peser environ 7 grammes. Mais cette condition n'est sans doute pas *absolument* remplie. D'ailleurs, j'ai observé des circonstances qui me portent à croire à la présence d'une petite quantité d'autres acides organiques solubles dans l'eau. En effet, les eaux-mères de l'acide benzoïque, et cet acide lui-même, ont une odeur rance très prononcée : en outre, le sel d'argent analysé renferme une quantité de métal un peu trop faible.

Le distillat huileux obtenu après cette première saponification

renfermait encore des acides enlevables par la potasse. J'ai donc renouvelé le traitement alcalin (par 12 grammes de potasse). En opérant comme il a été dit plus haut, j'ai obtenu 5^{sr},9 d'acide benzoïque et point d'acide acétique. Les eaux-mères de l'acide benzoïque bleuissaient par le chlorure ferrique, ce qui indique probablement la présence d'un acide-phénol. Le nouveau distillat huileux ne cédait plus rien à la potasse et pesait 66^{sr},4.

La répartition de la matière, après cette double saponification, était donc la suivante :

| | |
|---|-----------------|
| Résinification (au premier traitement)..... | 4 ^{sr} |
| Acide benzoïque..... | 8,3 |
| Acide acétique, estimé à..... | 6,5 |
| Distillation..... | 66,4 |
| Pertes (adhérences, essais spéciaux, résinification)..... | 11,3 |
| | <hr/> 96,5 |

Je néglige la prise d'eau correspondant à la saponification.

Étude du distillat huileux. — Il a été soumis au fractionnement sous pression réduite.

Par une distillation et deux fractionnements de toute la série des distillats, j'ai séparé les marques suivantes :

| | TEMPÉRATURE. | PRESSION
en
millimètres. | POIDS
en
grammes. | POIDS
par degré. |
|-----------------------------------|--------------|--------------------------------|-------------------------|---------------------|
| 0..... | < 85° | 17 à 18 | 5,50 | » |
| I..... | 85-95 | » | 2,25 | 0,22 |
| II..... | 95-105 | » | 17,85 | 1,78 |
| III..... | 105-112 | » | 1,50 | 0,21 |
| IV..... | 112-120 | » | 2,80 | 0,35 |
| V..... | 120-130 | » | 5,20 | 0,52 |
| VI..... | 130-140 | » | 17,50 | 1,75 |
| VII..... | résidus | » | 5,70 | » |
| Résidus ultérieurs et pertes..... | | | | 8,10 |

Les fractions II et VI paraissent correspondre à des substances définies. Je les ai étudiées spécialement, sans négliger néanmoins les autres marques.

Fractions 0 et I. — Ces fractions, pesant ensemble 7^{sr},75, augmentées de 3^{sr},18, provenant de la rectification du II, ont été redistillées sous pression atmosphérique (759^{mm}). Elles ont fourni

comme produit principal 3^{er},9 de matière passant de 182 à 188°, soit 0^{er},65 par degré.

Composition élémentaire.

| | |
|--------|---------|
| C..... | 78.71 % |
| H..... | 10.54 |
| O..... | 10.75 |

Ces chiffres concordent avec la formule $C^{10}H^{16}O$. N'ayant que peu de substance, je n'ai pu l'étudier assez à fond pour assurer qu'il y ait là autre chose qu'une simple coïncidence.

Propriétés physiques, à la température de 19°,5 :

| | |
|--|------------------------------|
| Densité | 0,914 |
| Indice de réfraction..... | 1,48458 |
| Pouvoir rotatoire en solution alcoolique.. | $[\alpha]_D = -13^{\circ},6$ |

La substance ne renferme pas d'oxygène aldéhydique ou cétonique. Je n'ai pu obtenir ni une combinaison avec bisulfite, ni une oxime. L'application du procédé Auwers, pour la formation de l'oxime, ne m'a rendu qu'une substance huileuse, exempte d'azote.

La partie la plus volatile de l'essence d'ylang-ylang, 1^{er},25, passant de 160 à 170°, renferme encore 9,91 0/0 d'oxygène. J'en conclus à l'absence d'une quantité quelque peu considérable de terpène.

Fraction II. — Pour y retrouver l'ylangol, il a fallu soumettre nos 17 grammes de substance à deux rectifications dans le vide. J'ai isolé ainsi 7^{er},55 de produit, passant de 93 à 97° sous une pression de 17 à 16 millimètres.

Composition.

| | | Théorie. |
|--------|---------|----------|
| C..... | 78.20 % | 77.92 % |
| H..... | 11.35 | 11.68 |
| O..... | 10.45 | 10.40 |

Les propriétés physiques ont été étudiées à la température de 17°.

| | |
|--|------------------------------|
| Densité..... | 0,8907 |
| Indice de réfraction..... | 1,47478 |
| Réfraction moléculaire..... | 48,64 |
| Pouvoir rotatoire en solution alcoolique.. | $[\alpha]_D = -19^{\circ},3$ |

Par cette dernière propriété, l'ylangol se rapproche surtout du licaréol de M. Barbier.

L'oxydation par le mélange chromique (Semmler, *Berichte*

t. 23, p. 2965) fournit une huile, dégageant une odeur de citral très prononcée et formant combinaison cristalline avec le bisulfite de sodium. Mais le rendement est faible, et le produit d'oxydation n'a pu être étudié de plus près.

L'essence d'ylang-ylang renferme donc un alcool $C^{10}H^{18}O$ de la série du géraniol (1).

Fractions intermédiaires. — Pour la marque III, 2 décimètres de solution alcoolique à 10 0/0 tournent à gauche de $4^{\circ},4$.

Pour la marque V, on observe, dans les mêmes conditions, une rotation gauche de $7^{\circ},5$.

Fraction VI. — Par deux fractionnements, sous pression atmosphérique (763^{mm}), j'ai isolé :

7,25 de produit de tête, passant de 225° à 250° .

5,00 de produit de cœur, passant de 250° à 255° (non corr.).

5,00 de résine demi-fluide.

La composition du produit de cœur indique la présence d'un sesquiterpène. J'ai trouvé 87,64 0/0 de carbone et 11,82 0/0 d'hydrogène.

A la température de 18° , ce produit a la densité 0,9125. Indice de réfraction, 1,50380; réfraction moléculaire, 66,32, chiffre cadrant bien avec deux doubles soudures.

Le pouvoir rotatoire, en solution alcoolique à 9,1 0/0, a été trouvé $[\alpha]_D = +6^{\circ},8$. Je crois pouvoir attribuer cette rotation droite à une altération de la matière, rectifiée sous pression atmosphérique. L'accroissement progressif du pouvoir rotatoire gauche du II au III et au V démontre que le sesquiterpène non modifié serait fortement lévogyre.

Fraction VII. — Des résidus de distillation, on a pu retirer, comme il a été dit plus haut, une substance d'aspect résinoïde, jaune pâle, à composition de polyterpène. 2 décimètres d'une solution benzénique à 5 0/0 tournent de -2° .

Conclusion. — L'essence d'ylang-ylang, dans laquelle on n'avait reconnu jusqu'ici que l'acide benzoïque, renferme des substances assez nombreuses. L'acide benzoïque et l'acide acétique (éthérifiés) paraissent y figurer respectivement à raison de 9 et 70/0. L'ylangol constitue environ les 30 à 32 centièmes de l'essence et le sesqui-

(1) Dans mon mémoire antérieur, page 407 de ce volume, j'ai dit que les travaux les plus récents tendent à ramener les alcools $C^{10}H^{18}O$ à une espèce unique. Il serait plus correct de dire : à deux ou trois espèces. (Voir SEMMLER et TIEMANN, *Berichte*, t. 26, p. 2708).

terpène intervient pour une proportion tout aussi considérable. Les 20 0/0 restants comprennent les parties les plus volatiles et les parties résinoïdes (polyterpènes, etc.).

L'étude de l'essence de *Cananga* (Java) a déjà fourni quelques résultats intéressants, dont je rendrai compte dans un prochain mémoire.

CHIMIE INDUSTRIELLE.

N° 112. — Désulfuration. Action du sulfure FeS sur Mn , Al , Ni , Cr , etc.

On se rappelle peut-être que le *Bulletin* a rapporté les termes principaux d'une discussion relative à la désulfuration des produits sidérurgiques, à propos du procédé Saniter. — Il s'agissait de savoir si la réaction $\text{CaO} + \text{FeS} = \text{CaS} + \text{FeO}$, proposée, était possible en l'absence d'un réducteur, tel que le carbone par exemple.

Les faits cités ne permirent d'arriver à aucune conclusion absolue. M. Ledebur rappelle brièvement dans le journal *Stahl. u. Eisen*, les arguments invoqués de part et d'autre et suggère que la possibilité d'une épuration à l'aide de laitiers basiques, calcaires, n'est pas liée d'une façon indispensable à la vérification de ladite réaction. Une autre explication peut être adoptée ; c'est celle de la dissolution du sulfure FeS dans les laitiers basiques. Il n'y a aucune raison pour que ce corps ne puisse se dissoudre sans se décomposer. De plus, il est prouvé que les scories du puddlage, même pauvres en manganèse, et sans calcium, renferment souvent du soufre à l'état de sulfure. Il n'est pas douteux non plus que des laitiers calcaires, n'enlèvent, dans certaines conditions, du soufre au fer, mais d'autres fois, des laitiers sulfureux, même basiques, donnent lieu à un résultat inverse, et cèdent du soufre au métal. Ainsi du fer à teneur élevée en soufre est purifié, à haute température, par des laitiers basiques peu sulfureux et fluides, mais par contre, du fer peu sulfuré peut en absorber au contact de laitiers sulfurés, épais. Il n'est pas rare qu'une sorte d'équilibre s'établisse, et qu'on n'observe aucun changement appréciable dans les deux matières en présence.

Beaucoup de contradictions apparentes peuvent se résoudre ainsi. Le procédé Saniter aurait donc une certaine valeur théo-

rique, mais à la condition de n'envisager l'addition de chlorure de calcium (qui en est la particularité), que comme le moyen de conférer au laitier une plus grande fluidité, et de le rendre plus apte à servir de dissolvant.

Pour ce qui concerne l'influence désulfurante du manganèse, on peut l'expliquer en se rappelant que MnS , moins soluble dans le métal que FeS , tendra à surnager; en outre, ce sulfure de manganèse est plus facilement absorbable par les laitiers basiques. Si on arrive à purifier une charge à laitier calcaire par l'addition de minerai de manganèse (comme l'a indiqué M. Campbell, dans une étude analysée dans le *Bulletin*), cela tient à ce que l'on a rendu le laitier plus fluide et qu'en outre ce laitier manganésé est un dissolvant plus énergique. Ici, aussi, il est inutile de se fonder uniquement sur la réaction $FeS + MnO = FeO + MnS$, dont la preuve n'est pas faite.

Jusqu'à présent, on a recours, pour désulfurer les fontes, presque exclusivement, au mélange avec des fontes manganésées. Au four Martin, lorsqu'on y charge des matières sulfurées (ce qui est rare), on peut purifier, sans chlorure de calcium, avec des minerais manganésés.

Au convertisseur Thomas, plus la teneur initiale en soufre est élevée, plus grande est la proportion relative enlevée. La teneur initiale en manganèse a une influence très sensible. Des essais faits à Potstown (Pensylvanie) montrèrent que, dans la refonte au cubilot, pour le procédé Thomas, le soufre s'accrut d'autant plus que la teneur en manganèse était moindre. Au-dessous de 0,70 0/0 Mn, on arrivait à un métal fini, plus sulfuré que la fonte initiale.

Toutes ces observations corroborées tendent à justifier l'hypothèse de M. Ledebur.

M. Hilgenstock, au cours de ses études sur cette question du soufre, a été amené à rechercher l'action réciproque du sulfure de fer et de certains métaux, ainsi que celle de certains gaz sulfurés sur le fer, le manganèse et les oxydes métalliques.

Ces expériences faites avec grand soin sont le sujet d'une thèse de doctorat. Elles nous semblent d'un grand intérêt, et nous pensons qu'il ne sera pas hors de propos de les résumer ici.

FeS et Mn. — En chauffant ensemble FeS et du ferromanganèse riche en Mn, en proportions telles que le soufre puisse passer à l'état de MnS , on obtient une masse verte, frittée, charbonneuse, infusible, même au blanc éblouissant. Si l'on fond les deux corps séparément, et qu'on les mélange, il se sépare du sulfure MnS , so-

lide, concrétionné, recouvrant le bain liquide. Comme on le voit par les analyses, le sulfure s'est transformé en fer pratiquement désulfuré, le manganèse s'est combiné au métal, pour ainsi dire, dans les proportions théoriques $[MnS - Mn = 63,2 \text{ 0/0}, S = 36,3 \text{ 0/0}]$, en donnant un corps infusible. Outre la preuve de la grande affinité de Mn pour S, on a ici l'explication de l'existence des parties flottantes, riches en Mn et S, à la surface de certaines fontes — et qui servent de base à certains procédés d'épuration.

| numéros d'essai. | | POIDS
mélangés
en
grammes. | | MÉTAL
RÉSULTANT
en poids. | COMPOSITION. | | | | | |
|------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|------|---------------------------------|--------------|-------|---------------------|------|------|--------------------|
| | | Ferroman-
gane-se. | FeS. | | Métal. | | Sulfure surnageant. | | | |
| | | | | | Mn. | S. | Mn. | S. | Fe. | SiO ² . |
| 1 | Ferromanganèse
versé dans FeS. | 400 | 440 | 406 | 9,4 | trace | 60,2 | 32,5 | 3,7 | 0,7 |
| 2 | Idem. | 400 | 440 | 382 | 21,5 | 0,03 | 59,8 | 31,5 | 4,4 | 1,2 |
| 3 | FeS versé dans
ferromanganèse. | 500 | 440 | 439 | 15,2 | 0,03 | 60,9 | 31,8 | 2,37 | 2,01 |

FeS et Al. — Fondus séparément, puis mélangés, ils donnent une réaction énergique, avec élévation de température et combustion partielle de Fe et Al. Il se forme une scorie, surnaissant et se séparant nettement de l'alliage. Le fer prend une texture acièreuse, à grain fin. La scorie, d'abord liquide et noire, se change en une poudre grise, en dégageant H²S.

| NUMÉROS D'ORDRE. | POIDS. | | | | COMPOSITION. | | | | | | | |
|------------------|--------|--------|---------------|---------|--------------|------|------|---------|-------|-------|--------------------|--|
| | | | | | Alliage. | | | Scorie. | | | | |
| | FeS. | Al. | Al-
liage. | Scorie. | Al. | S. | Si. | Al. | Fe. | S. | SiO ² . | |
| | | | | | | | | | | | | |
| 1 | indét. | indét. | indét. | indét. | 11,3 | 0,9 | 4,6 | 22,20 | 3,41 | 14,9 | 38,60 | |
| 2 | " | " | " | " | 3,33 | 0,10 | 4,07 | 20,56 | 4,71 | 21,0 | 36,84 | |
| 3 | 400 | 70 | 259 | 197 | 4,88 | 0,36 | 0,00 | 27,97 | 13,57 | 32,48 | 4,90 | |

Le silicium des premiers essais provient de la réduction, par Al,

de la silice du creuset. On avait dans la scorie du n° 3, 60,46 0/0 de Al^2S^3 et 17,51 de Al^2O^3 .

En faisant le calcul du soufre restant, on n'en retrouve que 50 0/0 du poids primitif. L'alliage 3 en contient encore une proportion appréciable.

FeS et Ni. — Le mélange occasionne de très forts remous, mais la masse ne se scinde pas, comme pouvait le faire prévoir la connaissance de la métallurgie du nickel. On a un sulfure complexe.

Il en est de même pour le cuivre, sans obtenir pourtant une aussi grande homogénéité.

FeS et Cr. — On s'est servi du fer chromé à 38 0/0 Cr et 3 0/0 Mn. Il en résulte un alliage très peu sulfuré (0,037 0/0 S et 10,56 Cr) et une matière, peu homogène, renfermant beaucoup de FeS. Sa composition est :

| | |
|---------|---------|
| Cr..... | 14.96 % |
| Fe..... | 31.42 |
| S..... | 14.35 |
| Mn..... | 1.44 |

M. Hilgenstock conclut de la présence de FeS que le chrome agit moins énergiquement que Mn.

FeS et ferrosilicium. — Le ferrosilicium tenait 15 0/0 Si. On le verse fondu dans le FeS liquide. Il y a séparation nette, en métal et scorie, de compositions respectives.

| | Si. | Fe. | S. | SiO^2 . |
|-------------|-------|--------|-------|-----------|
| Métal..... | 14,26 | indét. | 0,69 | " |
| Scorie..... | " | 62,28 | 28,26 | 5,72 |

Le ferrosilicium n'a donc subi presque aucun changement ; il a donc absorbé fort peu de soufre. Ceci confirme ce qu'avait avancé déjà Turner : que le silicium, dans la fonte, rend difficile l'incorporation du soufre. Krep a émis la même opinion dans un mémoire dont on a rendu compte ici.

Action des gaz sulfurés sur le fer et le manganèse. — Cette action est fréquemment invoquée, sans que l'on sache quelle est son importance.

Pour se rapprocher un peu des conditions pratiques, on dilua fortement dans un courant d'acide carbonique, H^2S , SO^2 et du

sulfure de carbone, et on les fit circuler pendant cinq minutes sur du ferromanganèse à 80 0/0 Mn et sur de la fonte à 1,5 0/0 Mn et 0,06 0/0 S, finement pulvérisés et placés dans un creuset de Rose, au rouge.

On expérimenta aussi avec du gaz d'éclairage, mais sans acide carbonique mélangé, et, durant 40 minutes, les absorptions de S furent :

| | H ² S. | SO ² . | CS ² . | gaz
d'éclairage. |
|---------------------|-------------------|-------------------|-------------------|---------------------|
| Ferromanganèse..... | 16,04 | 1,18 | 2,69 | 0,96 |
| Fonte..... | 12,62 | 1,98 | 1,09 | 0,18 |

Pour l'acier et le nickel, avec SO², on trouva : dans Ni, S = 2,08 0/0; dans l'acier, S = 1,36 0/0.

Il y a donc sulfuration très énergique.

Enfin, on opéra sur les oxydes Fe²O³, MnO, CaO, MgO, placés dans des nacelles en porcelaine, dans un tube de verre; les gaz étaient desséchés au chlorure de calcium, et dilués également dans CO². — On se rapproche ainsi des conditions du four Martin. — Les teneurs en S sont :

| | H ² S. | | SO ² . | | CS ² . | |
|--------------------------------------|-------------------|---------------|-------------------|---------------|-------------------|---------------|
| | ROUGE
sombre. | ROUGE
vif. | ROUGE
sombre. | ROUGE
vif. | ROUGE
sombre. | ROUGE
vif. |
| Fe ² O ³ | 0,392 | 0,377 | 0,560 | 0,100 | 11,020 | 28,350 |
| MnO..... | 1,762 | 5,043 | 1,270 | 4,880 | 7,095 | 23,370 |
| CaO..... | 3,528 | 0,990 | 5,059 | 5,080 | 0,650 | 3,960 |
| MgO..... | 1,394 | 0,990 | 2,244 | 0,660 | 0,718 | 0,830 |

Tous les oxydes se sulfurèrent, en proportion variable, suivant la température et le gaz, mais quelle a été l'influence de l'acide carbonique, et à quel état se trouve le soufre? Comme le dit M. Ledebur, il y aurait là tout un champ d'études, jusqu'ici peu exploré et d'une réelle importance, en raison de ses conséquences pratiques.

KN.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Relation entre les poids atomiques ou moléculaires des corps simples ou composés solides et leurs densités ; F. PISANI (*Bull. Soc. min.*, t. 17, p. 88). — L'auteur a vérifié sur un grand nombre de corps solides la relation empirique suivante :

Le rapport du poids moléculaire des corps solides à leur densité est égal à leur chaleur spécifique moléculaire multipliée par un facteur numérique très simple (le plus souvent, ce facteur est égal à 2). En d'autres termes, l'inverse de la densité reproduit, à ce facteur près, la chaleur spécifique.

L. B.

Production artificielle du gypse ; A. GORGEU (*Bull. Soc. min.*, t. 17, p. 8). — Du sulfite de calcium ayant été abandonné à lui-même pendant plusieurs années, au fond d'un flacon imparfaitement bouché, avec une solution saturée d'acide sulfureux, on a trouvé la couche superficielle de sulfite oxydée à l'état de gypse, en cristaux longs et très minces, de 1 à 3 centimètres sur 1 à 2 millimètres, pour mg^1 , macle habituelle h^1 .

L. B.

Sur les isoimides substituées de l'acide camphorique, S. HOOGEWERFF et W. A. VAN DORP (*Rec. des trav. chim. des Pays-Bas*, t. 12, p. 12). — Les auteurs ont préparé la *camphorméthylimide* C^8H^{14}

$\begin{matrix} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO \end{matrix} AzCH^3$ soit en traitant le sel d'argent de la camphorimide par l'iodure de méthyle en tube scellé au bain-marie, soit en chauffant l'acide camphorméthylamique. L'imide substituée distille, mélangée d'anhydride camphorique, on la purifie par des cristallisations dans l'éther de pétrole et l'alcool dilué. Elle forme de beaux cristaux incolores, insolubles dans l'eau, les alcalis, les amines. Elle fond à 40-42° et bout à 270° (non corr.).

La *camphorbenzylimide* C^8H^{14} $\begin{matrix} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO \end{matrix} AzC^7H^7$ a été préparée en chauffant le camphorbenzylamate de benzylammonium en tube scellé à 160° pendant quelques heures. Elle se présente sous la forme de beaux cristaux incolores fusibles à 58-62°, insolubles dans l'eau, les alcalis et les amines.

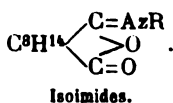
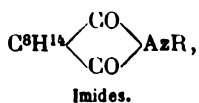
Les *isoimides* ont été obtenues en appliquant aux acides cam-

phoramiques substitués la réaction de M. Anschütz qui permet de préparer les anhydrides d'acides bibasiques en chauffant ces derniers avec du chlorure d'acétyle. Dans le cas des acides camphoramiques, soit avec le chlorure d'acétyle, soit avec l'oxychlorure de phosphore, on obtient des corps différents des imides, auxquels MM. Hoogewerff et van Dorp donnent le nom d'isoimides.

Camphorméthylisoimide. — L'acide camphorméthylamique (1 p.) a été chauffé avec le chlorure d'acétyle (3 p.) ou l'oxychlorure de phosphore (2 p.), pendant 1 heure 1/2 au point d'ébullition du chlorure ou de l'oxychlorure. Il se dégage de l'acide chlorhydrique. Le liquide est traité par le sulfure de carbone qui enlève l'excès du réactif. Le résidu huileux est dissous dans l'eau froide et extrait à l'éther en présence de potasse. Pour purifier le produit, on le dissout dans l'éther anhydre et on le sature d'acide chlorhydrique. La combinaison chlorhydrique est filtrée, lavée à l'éther et décomposée par la potasse. La camphorméthylisoimide se dépose de sa solution étherée sous la forme de petits cristaux fusibles de 134 à 136°. Elle est assez soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène, soluble à chaud dans l'éther de pétrole. L'eau froide la transforme en acide camphorméthylamique, l'acide chlorhydrique la dissout, puis effectue la même transformation. Traitée par une solution de méthylamine, elle se transforme en camphordiméthylidamide, fusible à 244-247°. Chauffée avec précaution au-dessus de son point de fusion, elle se transforme en camphorméthylimide, fusible à 44-45°, distillant à 265-270°.

On a préparé, en suivant une marche analogue, l'*éthylisoimide* et la *benzylisoimide*. La première fond à 80-82°, la seconde à 63-66°.

Ces isoimides possèdent le même poids moléculaire que les imides. Les auteurs expliquent ces isoméries en donnant aux imides une formule symétrique, aux isoimides une formule dissymétrique:



Nous renvoyons pour la discussion de ces isoméries au mémoire original.

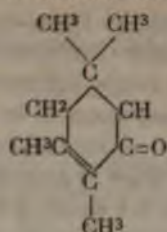
J. D.

Constitution du camphre et de ses dérivés (note préliminaire);

C. GILLET (*Bull. de l'Acad. de Belgique*, 3^e série, t. 27, p. 113).

— La partie expérimentale du travail se borne à une mention de ce fait important que la condensation de l'acétone avec la méthylacétone donne un produit analogue au camphre; l'auteur n'a pas

pu en isoler suffisamment pour l'identifier d'une manière précise; il base sur cette synthèse la formule suivante :



Les observations de Anschütz (*Ann.*, t. 235, p. 178), de Heise et Töhl (*Ann.*, t. 270, p. 155), de Jacobsen (*Ber. jahr.*, t. 18, p. 343) conduisent à cette conclusion que, dans les réactions de MM. Friedel et Crafts, un groupe alcoylé complexe ne se scinde jamais en groupes méthyle; au contraire, deux groupes méthyle peuvent donner naissance à un groupe éthyle. Ces faits expliquent la déshydratation du camphre selon la formule de M. Gillet.

M. D.

La cristallisation de la cellulose et la composition chimique de la membrane cellulaire végétale; E. GILSON (*Revue : la cellule*, t. 9, 2^e fasc.; Louvain). — Travail de micrographie végétale qui a conduit à des recherches chimiques intéressantes. En traitant des coupes par le réactif de Schweitzer, puis par l'ammoniaque, l'auteur a obtenu des cristaux qui présentent tous les caractères de la cellulose. Il a préparé ce corps en grand par la méthode de Schulze (*Zeitsch. f. physiol. Chem.*, t. 16, 1892), au moyen de tiges de choux jeunes et constaté son identité avec les cristaux obtenus précédemment : 1^o en traitant ce produit par la liqueur cuivrique puis par l'ammoniaque, il se prend complètement en masse qui paraît cristalline au microscope; 2^o en traitant un grand nombre de coupes successivement par la liqueur de Schweitzer et l'ammoniaque pour faire cristalliser la cellulose, puis les soumettant au traitement préconisé par Schulze pour préparer la cellulose pure, on constate au microscope qu'il ne reste que des cristaux de cellulose.

La cellulose ainsi obtenue est le seul hydrate qui, dans la membrane, se colore par le chlorure de zinc iodé; par hydrolyse, il donne exclusivement de la dextrose.

Dans certains cas, notamment dans les graines de café et de phytelephas, on trouve, à côté de la cellulose, un autre hydrate de carbone que l'auteur appelle paramannane et qu'il isole comme suit :

Les graines de café, traitées convenablement par l'éther, KOH

dil., et l'acide sulfurique dilué, donnent un produit soluble dans la liqueur de Schweitzer. En faisant passer un courant de CO^2 dans une semblable solution contenant un excès de liqueur ammoniacale, la cellulose se précipite, tandis que la paramannane reste en solution. On évapore rapidement cette dernière et on lave au moyen d'un acide très dilué; on peut purifier la paramannane en dissolvant dans le moins possible de liqueur de Schweitzer et précipitant par un courant de CO^2 . Elle se présente sous forme de poudre blanche, ressemblant à la fécule, hygrométrique, insoluble dans l'eau et les alcalis, soluble dans l'acide sulfurique concentré, difficilement attaquant par le même acide dilué. L'examen microscopique montre que ce produit est formé de sphéro-cristaux. Son hydrolyse donne de la mannose.

Les recherches micrographiques de l'auteur l'ont conduit à constater que la cellulose se trouve toujours à l'intérieur des cellules; de là l'impossibilité de l'enlever complètement par la liqueur de Schweitzer. Cela explique pourquoi Fremy est arrivé à admettre une variété de cellulose (paracellulose) ne se dissolvant qu'après l'action des acides dilués.

M. D.

Dosage volumétrique de l'acide phosphorique; HOLLEMAN (*Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas*, t. 12, p. 1; *Zeitsch. f. Anal. Chem.*, t. 2, p. 185). — Le principe de cette méthode repose sur la précipitation de l'acide phosphorique contenu dans une solution d'un phosphate M^2HPO_4 , à l'aide d'une solution titrée d'azotate d'argent: après séparation du phosphate d'argent Ag^3PO_4 , on détermine l'excès d'argent qui reste dans la liqueur, au moyen du sulfocyanure de potassium, selon la méthode de Volhard, et l'on en déduit la proportion d'acide phosphorique.

Il faut avoir soin de saturer l'acide azotique mis en liberté, par de l'acétate de sodium et d'effectuer la précipitation et la filtration du phosphate d'argent à l'abri de la lumière.

Lorsqu'il s'agit de doser l'acide phosphorique dans une solution acide d'un phosphate ou dans une solution d'un phosphate primaire MH_2PO_4 , il faut y ajouter assez d'alcali pour produire une coloration avec la phénol-phthaléine, il se forme alors un phosphate M^2HPO_4 .

Les chiffres d'acide phosphorique sont trop forts si l'on emploie des quantités trop considérables de solutions titrées d'azotate d'argent.

On obtient la proportion d'acide phosphorique P^2O_5 en multipliant par 2,366 la différence entre le volume primitif de solution

d'azotate d'argent et celui de la solution de sulfocyanure employé, après précipitation de l'acide phosphorique.

Toute l'opération peut être effectuée en une demi-heure. L. B.

Dosage du brome total dans les urines ; A. NICOLLE [*Journ. de pharm. et de chim.* (5), t. 28, p. 298]. — On prend 50 centimètres cubes d'urine que l'on évapore avec précaution, en présence de 2 grammes environ de potasse caustique. On chauffe jusqu'au rouge sombre, on reprend par l'eau bouillante et on filtre. On ramène le volume à 40 centimètres cubes environ. On ajoute, avec précaution, 10 centimètres cubes d'acide sulfurique pur, puis on introduit le tout dans un ballon à long col contenant 20 grammes de bichromate de potassium. Au ballon est soudé un tube de verre se rendant dans un appareil à boules, plongeant dans un cristalliseur rempli d'eau froide, et contenant 20 à 25 centimètres cubes d'iodure de potassium à 4 0/0. On doit éviter l'emploi du bouchon et n'employer que du caoutchouc traité par des alcalis bouillants.

On chauffe à l'ébullition ; les vapeurs de brome se condensent dans le tube à boules et déplacent l'iode.

On dose l'iode par l'hyposulfite.

Si on craint la présence de sulfures dans le résidu de l'incinération, repris par l'eau, on fait bouillir le liquide avec de l'acide oxalique.

Si l'urine à analyser renfermait des iodures, on ferait bouillir le liquide exactement neutralisé avec du bichromate seul pour chasser l'iode, et on acidulerait seulement ensuite. P. A.

Sur les différentes combinaisons du chlore dans l'urine ; A. BERLIOZ et E. LÉPINOIS [*Journ. de pharm. et de chim.* (5), t. 29, p. 288]. — L'azotate d'argent ne précipite pas tout le chlore contenu dans l'urine. Une partie qui, dans les expériences faites, a varié en général de 15 à 30 0/0 du chlore total et a atteint dans certaines circonstances 53 0/0, existe sous forme de combinaison organique qui se perd facilement par volatilisation.

Pour ces analyses, on évaporait à 100°, d'une part de l'urine seule, d'autre part de l'urine mélangée d'un cinquième de son poids de carbonate de sodium ou de salpêtre. Le titrage à l'azotate d'argent donnait avec la première urine le chlore des chlorures fixes, et avec la seconde, le chlore total.

Le mémoire contient plusieurs tableaux et graphiques représentant les variations du chlore organique et total aux différentes heures de la journée. P. A.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 6 JUIN 1894.

Présidence de M. SCHEURER-KESTNER.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidents :

M. DELÉPINE, interne à l'hôpital de la Maternité, Paris ;

M. Joseph EURY, 4, rue Cochin, Paris.

Est proposé pour être membre non résident :

M. DELANCEY W. WARD, préparateur de chimie à Columbia College, New-York, présenté par MM. FRIEDEL et DE CLERMONT.

M. DE BOISSIEU expose à la Société le procédé de M. E.-J. Barbier, relatif à la fabrication de l'acide sulfurique. Ce procédé consiste essentiellement à faire passer les gaz sulfureux dans une série de tours construites en matériaux résistant aux acides et remplies de cellules spéciales également établies en matériaux résistant aux acides.

Les tours sont arrosées à leur partie supérieure par de petites eaux sulfuriques et de l'acide nitrique faible. L'acide sulfonitrique coule à la base de chaque tour dans les bassines d'un four adjacent, lesquelles sont chauffées par les gaz sulfureux à leur sortie du four à pyrite, et se concentre en même temps que les vapeurs aqueuses et nitreuses émises retournent par appel direct dans les tours, où elles rentrent dans le cycle des réactions.

Les bassines de chaque tour sont disposées en cascades de telle sorte que la concentration est méthodique et que l'acide sort de l'appareil d'une façon continue à 60° B. complètement privé de produits nitreux.

L'appareil de M. E.-J. Barbier s'établit pour une production de 800 à 8,000 kilogrammes par jour, et son prix varie de 18,000 à

45.000 francs. Il est intéressant surtout en ce qu'il permet à chaque industrie de préparer avec une faible mise de fonds l'acide sulfurique qu'elle peut employer.

M. HAUSSEUR parle de ses expériences sur la filtration des vins à travers la porcelaine et montre que les vins filtrés depuis plusieurs mois se sont très bien conservés et se sont améliorés plus rapidement que les mêmes vins non filtrés.

M. GARROS dit que M. Arthur Montoy, secrétaire de la Chambre de commerce de Beaune, a pu filtrer, à travers un appareil dont il garde encore le secret et monté avec des bougies en porcelaine d'amiante, 500 hectolitres de vin qui, malade, a, après filtration, gardé sa limpidité et s'est admirablement conservé. Ce serait le filtre industriel rêvé pour la conservation des vins et leur affranchissement des maladies dues aux microorganismes.

M. AUBIN présente deux modèles de fourneaux à mouffles, dans lesquels la chaleur perdue est utilisée, et qui permettent d'avoir à la disposition du chimiste deux températures différentes pour l'incinération des substances végétales.

La Société a reçu :

Un mémoire de M. Lunge sur un volumètre à gaz universel ;

Un mémoire de M. Lambert, intitulé : *La désinfection par l'électricité ; étude sur le procédé Hermite.*

SÉANCE DU 8 JUIN 1894.

Présidence de M. SCHEURER-KESTNER.

Est nommé membre non résident :

M. DELANCEY W. WARD, préparateur de chimie à Columbia College New-York.

Sont proposés pour être membres résidents :

M. G. FERMÉ, 9, cité Trévisse à Paris, présenté par MM. ADRIAN et SUILLIOT.

M. MIDY, pharmacien de 1^{re} classe, 413, faubourg Saint-Honoré, à Paris, présenté par MM. MOUREU et BÉHAL.

M. LAUTH a déposé un pli cacheté à la date du 8 juin.

M. HINRICHS a envoyé une circulaire invitant tous les chimistes à

prendre part à une souscription internationale pour élever un monument à Lavoisier.

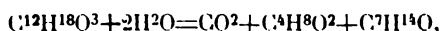
M. GARROS présente la prunose, nouveau sucre en C^5 qu'il a obtenu par saccharification de la gomme de prunier. Il a montré que cette pentose ne ressemble en rien à celles précédemment connues. Elle fond à $151-152^\circ$ à l'état anhydre et alors que l'arabinose cristallise toujours anhydre qu'elle se dépose de l'alcool absolu ou d'un alcool hydraté, la prunose, au contraire, doit cristalliser dans l'alcool absolu et dans le vide pour être anhydre et fondre à cette précédente température. Son pouvoir rotatoire est différent de celui des sucres connus, sa solubilité, etc.

Il a fait avec M. Hanriot une chloralose qui a encore aidé à établir d'une façon absolue la différenciation entre cette nouvelle pentose et celles existantes.

M. MAQUENNE demande à M. Garros : 1° s'il a obtenu avec la prunose quelque dérivé dont le poids moléculaire puisse être déterminé autrement que par la cryoscopie ; 2° s'il a essayé de transformer la prunose en acide monobasique par le brome et l'eau et 3° comment il explique la non-identité de l'alcool dérivé de la prunose avec l'arabite.

M. Garros n'a encore pu terminer l'étude de ce composé et par conséquent n'a pas encore effectué ces différents essais.

M. A. COMBES décrit un composé $C^{12}H^{18}O^3$, qu'il a obtenu par condensation du chlorure de butyryle par le chlorure d'aluminium, et montre que son dédoublement par les alcalis est exprimé par l'équation



il se produit quantitativement de la butyrone de l'acide butyrique normal et de l'acide carbonique; l'ensemble des réactions de ce composé le caractérise comme une triéthylphloroglucine (triéthyl-1.3.5-cyclohexanetrione-2.4.6).

Il signale également ce fait qu'à $180-160^\circ$ la phloroglucine est complètement dédoublée en acide carbonique, acide acétique et acétone.

M. ADAM expose des faits qui confirment l'hypothèse de M. Jungfleisch sur la constitution des émétiques. Dans ces corps l'oxyde d'antimoine, l'acide borique, l'acide arsénieux agissent comme éthérifiants sur la fonction alcool des acides-alcools. Le lactate de sodium, le bimalate de potassium donnent des combinaisons avec

l'oxyde d'antimoine, l'acide borique, etc., et les réactions montrent qu'il n'existe plus d'OH alcoolique libre. L'émétique dégage de la chaleur quand on y ajoute une molécule d'alcali qui ne précipite l'oxyde d'antimoine que lentement.

Enfin le sel de Seignette se combine à deux molécules d'acide borique, etc.

M. MAUMENÉ, à propos du mémoire de M. Adam, dit que l'émétique de baryte et l'émétique d'argent ne renferment pas un nombre entier d'équivalents de ces corps et satisfont à sa loi des poids égaux.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 113. — Nouveaux fourneaux à mouffles; par M. Émile AUBIN.

Les fourneaux à moufle, chauffés au gaz, qui sont en usage dans nos laboratoires présentent deux inconvénients principaux, l'un de se prêter très mal aux conditions d'une bonne incinération, l'autre de laisser échapper en pure perte les produits de la combustion du gaz nécessaire pour porter au rouge vif la moufle de l'appareil. Dans nos modèles nous avons superposé deux mouffles qui réalisent à la fois l'économie désirée dans le combustible, puisque la moufle supérieure utilise la chaleur perdue, et les températures successives qui sont nécessaires pour brûler complètement les matières organiques en présence des substances minérales qui les accompagnent. En effet, dans la moufle supérieure on peut chasser toutes les substances volatiles pour arriver à la carbonisation sans craindre de fritter les cendres, et, dans la seconde moufle, portée au rouge vif, on peut achever la combustion et obtenir des cendres parfaitement blanches.

Ces fourneaux peuvent être utilisés avec succès et économie :

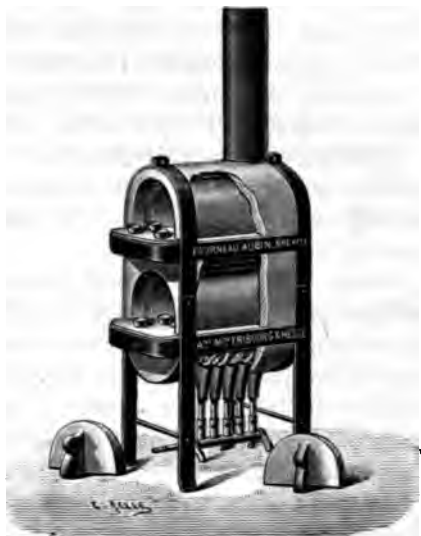
1° Dans les laboratoires des stations agronomiques, pour l'incinération des substances végétales et animales;

2° Dans les laboratoires de la Régie, pour les essais des sucres commerciaux;

3° Dans la métallurgie, pour la trempe et le recuit des éprou-

vettes prélevées sur les métaux fabriqués, pour le grillage des minerais et les coupellations.

4° Dans les laboratoires de bactériologie où l'on a besoin de températures élevées pour stériliser les bougies en porcelaine ;



5° Dans tous les laboratoires où l'on se trouve en présence de nombreuses analyses dont les résultats doivent être obtenus dans un délai très court par un travail exécuté par série. Ces fourneaux réalisent une grande économie de temps, et, par conséquent, de combustible.

Deux modèles sont fabriqués actuellement, l'un portant le n° 1, présente les dimensions analogues à celles des appareils en usage jusqu'à ce jour ; l'autre, portant le n° 2, offre deux moufles ayant 25 centimètres de côté et de profondeur avec une flèche de 10 centimètres, se prête à un grand nombre d'opérations simultanées et à de nombreux usages (1).

N° 114. — Sur les émétiques ; par M. Paul ADAM.

Dans les formules classiques des émétiques, on admet la substitution du *boryle* ou de l'*antimonyle* dans le groupement acide COOH . M. Jungfleisch en 1883 a fait valoir des considérations ten-

(1) Ces fourneaux sont construits par la Société nationale des produits chimiques, 50, rue des Écoles.

dant à montrer que les oxydes métalliques ou autres entrent en réaction avec le côté alcoolique de la molécule pour former de véritables éthers.

Le travail actuel a pour but de faire connaître des réactions et des corps nouveaux qui confirment l'hypothèse de M. Jungfleisch.

Et d'abord rappelons quelques faits qui montrent que les corps analogues à l'oxyde d'antimoine réagissent sur la fonction alcoolique des composés organiques. C'est premièrement l'existence des composés tartriques $C^4H^3O^6Na^2BO$; $C^4H^2O^6Na^2(BO)^2$; $C^4H^3O^6K^2BO$; $C^4H^2O^6K^2(BO)^2$; $C^4H^3O^6BaBO$; $C^4H^2O^6Ba(BO)^2$ signalés sans insister par Duve en 1869, composés dans lesquels les CO^2H étant déjà saturés, il faut bien admettre que l'acide borique s'est combiné à la fonction alcool.

D'autre part, Pelouze a décrit un composé parfaitement défini et cristallisé, l'émétique arsénique $C^4H^4O^6KAsO^3$, $2,5 H^2O$ et il serait bien singulier que l'acide arsénique fonctionnât comme base.

Rien ne s'oppose à ce que l'on admette que l'acide borique et les corps analogues éthérifient les alcools composés. Klein a montré que, lorsqu'on traite une solution de borax par un alcool polyatomique, mannite, érythrite, glycérine, il se forme une combinaison dissociable par l'eau qui rougit le tournesol. J'ai vérifié que ces solutions ne brunissent pas le curcuma : donc il n'y a plus d'acide borique ni de borax.

L'existence du borosalicylate de sodium que j'ai décrit (*Bull. Soc. chim.*, p. 204) est une preuve que les OH phénoliques peuvent réagir sur l'acide borique.

Ce n'est pas là une exception. D'autres acides-alcools ou plutôt leurs sels se combinent à l'acide borique, à l'oxyde d'antimoine, à l'acide arsénieux, et il n'y a que les acides alcools ou phénols qui jouissent de cette propriété. J'ai vérifié, en effet, que l'acide oxalique, que l'acide phtalique ou leurs sels ne se combinent pas à l'acide borique. La présence d'un oxhydyle alcoolique est donc nécessaire et elle est suffisante.

Les propriétés des corps décrits plus loin, les réactions de l'émétique montrent que c'est cette fonction alcoolique qui a réagi, que l'oxyde d'antimoine, l'acide borique, l'acide arsénieux éthérifient cette fonction.

Pour préparer ces corps, on fait bouillir avec l'acide minéral ou l'oxyde d'antimoine une solution d'un *sels* de l'acide organique. En général, l'acide libre ne réagirait pas. Klein a montré (*Bull.* (2), t. 41, p. 20) que l'acide borique se combinait aux sels des acides mucique et saccharique, et non à ces acides libres. J'ai signalé la

même impossibilité avec les acides salicylique et borique. Toutefois, l'acide tartrique libre donne avec l'oxyde d'antimoine des combinaisons décrites par Berzélius, Pélilot, Soubeiran et Capitaine.

J'ai obtenu les combinaisons du lactate de sodium avec l'acide borique, l'oxyde d'antimoine et l'acide arsénieux, du bimalate de potassium avec l'acide borique et l'oxyde d'antimoine, du sel de Seignette avec 1 ou 2 molécules d'acide borique.

Je me bornerai à citer pour chacun d'eux les réactions distinctives, que ne donnent pas les constituants séparés.

Lactate de sodium et acide borique. — La combinaison est amorphe et très soluble. Sa solution ne renferme pas d'acide borique libre.

L'azotate d'argent ammoniacal n'est pas réduit à chaud.

L'acétate de plomb, le sulfate de suivre ne précipitent pas.

Le perchlorure de fer ne précipite pas, mais le sel n'empêche pas la précipitation de l'oxyde de fer par la potasse, comme le fait le lactate. Cette réaction, déjà indiquée par MM. Grimaux, Jungfleisch, etc., est générale et servira souvent dans la suite pour savoir s'il reste un OH alcoolique dans la molécule. Signalons à ce sujet que l'acide salicylique empêche la potasse de précipiter le perchlorure de fer, mais que le borosalicylate ne l'empêche pas.

L'acide chlorhydrique décompose la combinaison et met l'acide borique en liberté.

Lactate de sodium et acide arsénieux. — La combinaison, amorphe est très soluble. La solution rougit le tournesol. Si on ne prend pas la précaution d'opérer à l'abri de l'air, l'acide arsénieux s'oxyde très vite pendant la préparation.

La solution neutre ne précipite pas par le sulfate de cuivre, ni par le chlorure de calcium.

Elle se colore en rouge pourpre par le perchlorure de fer et la potasse et précipite de l'oxyde de fer.

Elle réduit très facilement le chromate de potassium, le sublimé, le chlorure stannique.

L'acide chlorhydrique dédouble ce composé.

Lactate de sodium et oxyde d'antimoine. — Le sel est amorphe.

La solution précipite en jaune par l'azotate d'argent qui est réduit à chaud.

Le chlorure d'or est réduit à froid.

L'azotate mercurieux, le chlorure mercurique sont réduits à chaud.

Le perchlorure de fer précipite par la potasse.

Bimalate de potassium et acide borique. — La matière, qui a des tendances à cristalliser, est très soluble dans l'eau, la glycérine, peu soluble dans les alcools méthylique, éthylique, amylique.

La réaction est acide au tournesol. Le curcuma ne brunit pas.

Le perchlorure de fer et la potasse précipitent.

Bimalate de potassium et oxyde d'antimoine. — Le sel rougit le tournesol.

L'hydrogène sulfuré, l'acide chlorhydrique le décomposent.

Les alcalis ne précipitent l'antimoine qu'après neutralisation.

Le précipité formé par l'acétate de plomb n'est pas soluble dans l'eau bouillante.

Le chlorure d'or, les chlorures mercurique, stannique sont réduits.

Le perchlorure de fer précipite en jaune comme l'émétique.

Le perchlorure de fer et la potasse donnent le précipité ordinaire de couleur ocre.

Sel de Seignette et acide borique. — Une solution de sel de Seignette et d'acide borique mélangés molécule à molécule donne, après ébullition et évaporation une magnifique masse transparente incolore, dure, amorphe, presque neutre au tournesol, ne brunissant pas le curcuma, d'une saveur faible, un peu astringente, insoluble dans l'alcool.

L'acétate de plomb donne un précipité facilement soluble dans l'ammoniaque.

Le perchlorure de fer et la potasse ne précipitent pas. C'est le seul sel de cette série qui donne cette réaction; c'est le seul qui contienne encore un OH alcoolique.

L'acide acétique ne produit pas de crème de tartre, même en solution concentrée.

L'acide chlorhydrique dédouble, au contraire, facilement la combinaison.

Si on traite une molécule de sel de Seignette par deux molécules d'acide borique, on obtient une masse d'aspect semblable au corps précédent, ne renfermant pas trace d'acide borique libre.

Le perchlorure de fer précipite par la potasse.

Sel de Seignette et acide arsénieux. — Il se fait l'émétique de Mitscherlich, comme avec la crème de tartre.

Bitartrate de potassium et acide borique. — La crème de tartre soluble ne brunit pas le curcuma; elle empêche la précipitation du fer par la potasse.

La flamme de l'alcool, mis en digestion sur le sel, ne se colore pas en vert.

Il n'en est pas de même si on a pris trois, ou même deux molécules d'acide borique pour une molécule de bitartrate. Il n'entre en réaction qu'une seule molécule d'acide borique.

La précipitation de l'oxyde de fer par la potasse est toujours empêchée. On a vu qu'il n'en était pas de même dans le cas du sel de Seignette. Rappelons que Soubeiran et Capitaine, ainsi que Kemper, ont déjà observé que la crème de tartre ne peut se combiner à plus de $0,5 \text{ Sb}^2\text{O}^3$.

Bitartrate de potassium et acide arsénieux. — On obtient l'émétique de Mitscherlich. Le sel est très peu soluble. La solution acide au tournesol précipite par l'hydrogène sulfuré.

L'azotate d'argent précipite en blanc, le sulfate de cuivre en bleu-verdâtre.

Le perchlorure de fer et la potasse ne précipitent pas.

L'acide acétique décompose à peine ce sel.

Émétique ordinaire. — On peut, à froid, ajouter à une solution d'émétique une quantité d'alcali équivalente à celle qui s'y trouve déjà combinée, avant que l'oxyde d'antimoine ne précipite, et si la solution est diluée, on peut même dépasser la neutralité. La précipitation de l'oxyde d'antimoine ne se fait que lentement et peu à peu.

Il est à remarquer que le tournesol indique la neutralité quand on a ajouté environ le quart de l'alcali nécessaire. La phénolphthaleïne, la cochenille, le curcuma indiquent la neutralité théorique, comme un essai quantitatif l'a montré. D'autre part, une solution d'émétique, même incomplètement neutralisée, abandonnée à elle-même, dépose à la longue de l'oxyde d'antimoine. La même solution, récente, encore acide au tournesol, le bleuit après dilution. Klein a observé le même phénomène avec les combinaisons boriquées de la mannite.

Cette dissociation fait que les déterminations thermochimiques sont peu précises. Suivant la concentration, les quantités de chaleur dégagées, en employant le carbonate de potassium, varient de 1 à 2 calories environ (0,80 ; 0,95 ; 0,98 ; 1,76). L'acide tartrique dégage + 13 calories, l'acide carbonique + 11 calories. La chaleur théorique de neutralisation doit donc être de + 2 calories.

Le dégagement de chaleur est immédiat, et la décomposition, la mise en liberté de l'oxyde d'antimoine ne l'est pas. Il y a donc réaction immédiate de l'alcali ; il y a salification. Si on ajoute à la liqueur, immédiatement après neutralisation, une quantité d'acide

chlorhydrique strictement suffisante pour neutraliser l'alcali qu'on vient d'y mettre, on retrouve toutes les réactions de l'émétique : précipitation par le tannin, le perchlorure de fer, réduction du chromate de potassium, que ni la crème de tartre, ni les sels d'antimoine ne réduisent. Or, la formation de l'émétique est très lente, comme une étherification, de même que sa décomposition est très lente, comme une saponification. Par conséquent, l'antimoine n'avait pas été mis en liberté par l'alcali, qui a pourtant réagi, puisqu'il y a eu dégagement de chaleur. Il y avait donc encore un groupe CO^2H libre.

L'instabilité de la solution d'émétique neutralisée explique pourquoi les tartrates neutres ne peuvent former un émétique. Il n'y a pas là seulement une question d'insolubilité de l'oxyde d'antimoine. Les éthers tartriques neutres en solution alcoolique dissolvent de l'acide borique, de l'oxyde d'antimoine, sous forme de combinaison organique. Et pour l'oxyde d'antimoine, tout au moins, il est peu probable que ce soit l'alcool méthylique ou éthylique qui l'ait dissous en s'éthérifiant.

En résumé, l'acide borique, l'acide arsénieux, l'oxyde d'antimoine réagissent sur les OH alcooliques des acides-alcools. Pour le lactate, le salicylate, la formation de l'éther est évidente. Le cas de l'émétique ordinaire est moins simple parce qu'on ne peut isoler l'antimoniotartrate neutre, mais les analogies et les réactions doivent faire considérer les corps de ce genre comme des sels-éthers et non comme des sels doubles.

N° 115. — Sur les points de fusion et d'ébullition de quelques phénols et de leurs éthers benzoïques ; par MM. A. BÉHAL et E. CHOAY.

Dans le travail que nous poursuivons sur la composition de la créosote de bois, nous avons été amenés à préparer synthétiquement les phénols qui, par leur point d'ébullition, pouvaient se trouver dans la créosote officinale.

Ces phénols ont été préparés par la diazotation des amines correspondantes. Le rendement a varié dans cette opération de 50 à 95 0/0.

On a comparé les points de fusion et les points d'ébullition des phénols ainsi obtenus avec ceux des phénols déjà connus.

On a de plus préparé par la méthode à froid les benzoates correspondants. Cette méthode a été indiquée par M. Baumann (*D. ch. G.*, t. 19, p. 3218) pour les alcools. Pour cela on a fait réagir

Points de fusion et d'ébullition des monophénols et de leurs benzoates.

| MONOPHÉNOLS. | MONOPHÉNOLS. | | | | BENZOATES. | | | |
|---------------------------|-------------------|-------------------|----------------------|-------------------|-------------------|-------------------|----------------------|-------------------|
| | POINTS DE FUSION. | | POINTS D'ÉBULLITION. | | POINTS DE FUSION. | | POINTS D'ÉBULLITION. | |
| | Indiqués. | Trouvés par nous. | Indiqués. | Trouvés par nous. | Indiqués. | Trouvés par nous. | Indiqués. | Trouvés par nous. |
| Phénol..... | 40-41° | 42,5-43° | 180-184°, 3 | 178°, 5 | 68-69° | 69° | 314° | 298-299° |
| Orthocrésylol..... | 30-31° | 30° | 185-186° | 189°, 5 | liquide | liquide | N (1) | 307° |
| Métacrésylol..... | 3-4° | 4° | 201° | 200° | 38° | 51° | 298-300° | 313-314° |
| Paracrésylol..... | 36° | 36°, 5 | 198° | 199° | 70° | 71°, 5 | N | 315,5-316° |
| Orthoéthylphénol (2)..... | liquide | liquide | 206-212° | 203-203° | N | 38° | N | 314-315° |
| Méta-éthylphénol..... | liquide | —4° | 202-204° (3) | 214° | N | 52° | N | 322-323° |
| Para-éthylphénol..... | 46-48° | 45-46° | 204-215° | 218° | N | 50-60° | N | 328° |
| Orthoxylénol 1.2.3..... | 75° | 73° | 218° | 212-213° | 57° | 59° | N | 336-337° |
| Orthoxylénol 1.2.4..... | 62°, 5 | 65° | 225° | 222° | N | 59°, 5 | N | 332° |
| Paraxylénol..... | 74°, 5 | 75° | 211°, 5 | 206-209° | N | 61° | N | 318-319° |
| Métaxylénol 1.3.4..... | 20° | 23° | 211°, 5 | 208-209° | N | 38°, 5 | N | 821° |
| Métaxylénol 1.3.5..... | 64° | 63° | 219°, 5 | 219° | N | 21° | N | 326° |
| Métaxylénol 1.2.3..... | 74°, 5 | ° | ° | ° | ° | ° | ° | ° |

(1) La lettre N indique un point d'ébullition ou de fusion non connu ou un corps nouveau.

(2) Dans la communication que nous avons faite (*Bull. Soc. chim.* (3), t. 44, p. 202) il y a eu intervention entre les points de fusion du para-éthanamido-éthylphène et de l'ortho-éthanamido-éthylphène. Le dérivé para fond à 92-93° et l'ortho à 111-113°.(3) M. Sempotowski (*D. ch. G.*, t. 22, p. 2073) a préparé les méta et ortho-éthylphénols, mais les corps qu'il a obtenus ne concordent pas comme points d'ébullition avec les nôtres, il est probable que l'auteur a opéré avec des dérivés sulfonés impurs et confondu les dérivés ortho et méta.

sur le phénol dissous dans un excès de soude, et en présence d'une certaine quantité d'eau, le chlorure de benzoyle. On laisse en contact vingt-quatre heures en agitant de temps en temps. On épuise à l'éther, on sèche celui-ci sur le chlorure de calcium et on distille l'éther; par refroidissement le résidu se solidifie généralement. On le purifie en le faisant cristalliser dans l'alcool à 95 0/0 ou en le distillant.

Ces benzoates sont tous solides, excepté celui d'orthocrésyle qui est liquide. Ils cristallisent très bien. Ils distillent sans trace de décomposition à la pression ordinaire. Ils sont très solubles dans la plupart des dissolvants organiques, alcool, éther, acétone, benzène. Ils sont insolubles dans l'eau.

Ils ne donnent pas de réaction avec le perchlorure de fer.

Nous présentons dans le tableau ci-dessus les résultats que nous avons obtenus pour les points de fusion et les points d'ébullition des phénols et de leurs benzoates. Pour assurer la parfaite homogénéité des résultats, nous nous sommes astreints, pour leur détermination, à nous servir du même appareil distillatoire et du même thermomètre.

On voit que, dans ce tableau, nous n'avons donné aucun chiffre pour le métaxylénol 1.2.3.

Dans la tentative que nous avons faite pour le préparer, nous ne sommes pas tombés d'accord avec les indications de M. Greving (*D. ch. G.*, t. 47, p. 1243). Nous avons, en effet, trouvé dans la nitration du métaxylène, avec un mélange d'acide sulfurique et nitrique dans les proportions indiquées, un dinitrométaxylène fondant à 93°, un dinitroxylénelfondant vers 63° et un peu de trinitrométaxylène.

M. Greving donne au dérivé dinitré 1.2.3.4 le point de fusion de 82°; nous n'avons pas rencontré ce corps.

**N° 116.—Combinaisons de la pyridine avec les permanganates;
par M. T. KLOBB.**

J'ai montré, dans des communications antérieures que l'ammoniaque était susceptible de former des combinaisons cristallines avec quelques permanganates, et en particulier, ceux d'argent (1), de cuivre, de cadmium, de zinc et de nickel (2). La plupart des amines réduisant déjà à froid les solutions des permanganates ne pouvaient donner des dérivés analogues. Il n'en est pas de même

(1) *C. R.*, t. 103, p. 384.

(2) *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 3, p. 508.

de la pyridine qui offre une résistance toute spéciale vis-à-vis des agents d'oxydation.

Les composés que je vais décrire plus bas présentent quelques caractères communs. Ce sont des précipités cristallins, plus ou moins solubles dans l'eau, très solubles dans la pyridine. Ils sont explosifs : ainsi, ils se décomposent brusquement avec incandescence et souvent déflagration, lorsqu'on les porte rapidement à une température déterminée, tandis que ce phénomène ne s'observe pas si l'échauffement est lent. Humectés d'acide sulfurique concentré, ou soumis à une compression brusque, ils brûlent avec vivacité. Peu stables, même à froid, ils commencent à perdre de la pyridine peu de temps après leur dessiccation ; une partie de la base réagissant sur le permanganate, le sel perd peu à peu sa solubilité dans l'eau. A cause de la rapidité de cette action, l'analyse a présenté quelque difficulté. Je n'ai obtenu des résultats exacts qu'en préparant le sel par fractions de 1 gramme environ, faisant sécher promptement sur l'acide phosphorique anhydre, à une température inférieure à 10°, et quelquefois à 0°, ce qui ne demandait le plus souvent que deux heures, et procédant à l'analyse immédiatement après. La précipitation doit se faire à froid, à 10-12° au plus, afin d'éviter toute réduction. Pour la combustion j'ai fait usage de tubes de 1^m,10 à 1^m,20 afin d'éviter un échauffement trop rapide de la substance. Le manganèse a été pesé tantôt à l'état de sulfure après calcination dans un courant d'hydrogène, tantôt à l'état de Mn^3O^4 . Les autres métaux, à l'exception de l'argent, ont été dosés par électrolyse.

Pyridine et permanganate d'argent. — A. $MnO^4Ag, 2C^5H^5Az$. — A 0^{gr},4 de sulfate d'argent en dissolution dans 100 centimètres cubes d'eau on ajoute une quantité équivalente de permanganate de potasse, soit 12 centimètres cubes d'une solution à 31^{gr},6 par litre, puis 15 centimètres cubes de pyridine à 10 0/0. Le composé d'addition se sépare sous forme de fines gouttelettes qui restent en suspension dans le liquide mais bientôt celles-ci sont remplacées par des cristaux aciculaires. La cristallisation achevée, on reçoit le liquide sur un petit tampon de coton de verre ou mieux de fulmicoton, on essore parfaitement à la trompe, on délaie le précipité dans de l'eau additionnée de quelques gouttes de pyridine et l'on essore de nouveau.

Analyses.

| | | | | |
|-----------------------|------------------|-----------------------|--|--------------------------------|
| 0 ^{gr} ,5006 | de sel ont donné | 0 ^{gr} ,5701 | CO ² et 0 ^{gr} ,1392 | H ² O |
| 0,6155 | — | — | 0,2265 | AgCl |
| 0,3750 | — | — | 0,1385 | AgCl |
| 0,4822 | — | — | 0,0957 | Mn ³ O ⁴ |

d'où

| | I. | II. | III. | IV. | Calculé pour
$\text{MnO}^{\text{Ag}}.2\text{C}^{\text{H}}\text{Az.}$ |
|---------|-------|-------|-------|-------|---|
| C..... | 31.05 | " | " | " | 31.16 |
| H..... | 3.08 | " | " | " | 2.59 |
| Ag..... | " | 27.69 | 27.79 | " | 28.05 |
| Mn..... | " | " | " | 14.29 | 14.28 |

Poudre violet brun composée d'aiguilles microscopiques. Très peu soluble dans l'eau. La pyridine précipite encore des solutions de permanganate d'argent contenant 1 partie de sel pour 1150 parties d'eau. Ce sel paraît se décomposer plus rapidement que ses congénères à la température ordinaire. Chauffé rapidement à 65°, il se décompose avec incandescence.

B. $2\text{MnO}^{\text{Ag}}.5\text{C}^{\text{H}}\text{Az.}$ — On dissout jusqu'à refus par trituration, du permanganate d'argent récemment préparé dans de la pyridine à 50 0/0. Au liquide filtré on ajoute par petites portions de 5 à 10 volumes d'eau. Il se sépare des aiguilles que l'on isole comme celles du corps précédent; il est inutile de les laver.

On peut aussi partir du sulfate d'argent, en ayant soin d'opérer en présence d'un excès de pyridine. Dans 100 centimètres cubes de pyridine à 20 0/0, on verse en plusieurs fois, à intervalles de quelques minutes une solution de 0^{gr},4 de sulfate d'argent dans 100 centimètres cubes d'eau additionnée de 12 centimètres cubes de permanganate normal. On filtre rapidement quand la cristallisation est achevée.

Analyses.

| | | |
|--|--|--|
| 0 ^{gr} ,1720 de sel ont donné | 0 ^{gr} ,2220 CO_2 et | 0 ^{gr} ,0530 H_2O |
| 0,1348 — — | 0,0446 AgCl | |
| 0,4906 — — | 0,1612 AgCl et | 0,0992 MnS |
| 0,5560 — — | 0,1834 AgCl et | 0,0976 $\text{Mn}^2\text{O}^{\text{A}}$ |

d'où

| | I. | II. | III. | IV. | Théorie pour
$2\text{MnO}^{\text{Ag}}.5\text{C}^{\text{H}}\text{Az.}$ |
|---------|-------|-------|-------|-------|--|
| C..... | 35.19 | " | " | " | 35.37 |
| H..... | 3.42 | " | " | " | 2.94 |
| Ag..... | " | 24.91 | 24.73 | 24.83 | 25.44 |
| Mn..... | " | " | 12.78 | 12.68 | 12.97 |

Aiguilles violettes assez développées, ne faisant explosion que vers 100°.

Je dois ajouter qu'en essayant d'abord de préparer ces dérivés en partant du nitrate d'argent, je n'ai obtenu que des produits dont l'analyse ne correspondait à aucune formule simple.

Pyridine et permanganate de cuivre $\text{Mn}^2\text{O}^{\text{Cu}}.4\text{C}^{\text{H}}\text{Az.}$ — Dans des solutions moyennement concentrées de permanganate de

cuivre, la pyridine donne immédiatement un précipité violet. Le sel ainsi préparé étant en cristaux trop ténus pour être facilement séparé par filtration, il vaut mieux opérer en solution plus étendue, de cette façon, la cristallisation se fait plus lentement et les cristaux sont un peu plus volumineux. A 1 litre d'eau, on ajoute 40 centimètres cubes de solution normale de MnO^+K , 40 centimètres cubes d'une solution équivalente de sulfate de cuivre et 80-100 centimètres cubes de pyridine à 100/0. On abandonne pendant une ou deux heures, on recueille le précipité sur filtre et l'on fait sécher.

Analyses.

| | | | | | |
|----------|------------------|----------|------------------|----------|--------------------------------------|
| $0,2671$ | de sel ont donné | $0,3798$ | CO^2 et | $0,0917$ | H^2O |
| $0,6905$ | — | — | | $0,1910$ | MnS |
| $0,7570$ | — | — | | $0,0755$ | Cu et $0,2110$ MnS |
| $0,4900$ | — | — | | $0,0505$ | Cu |
| $0,6015$ | — | — | | $0,6020$ | Cu |

d'où

| | I. | II. | III. | IV. | V. | Calculé pour
$\text{Mn}^2\text{O}^+\text{Cu}.4\text{C}^5\text{H}^5\text{Az.}$ |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|--|
| C..... | 38.77 | " | " | " | " | 38.87 |
| H..... | 3.81 | " | " | " | " | 3.24 |
| Cu..... | " | " | 9.97 | 10.30 | 10.30 | 10.25 |
| Mn..... | " | 17.62 | 17.48 | " | " | 17.81 |

Précipité cristallin d'un beau violet. Il détone à 65° comme le composé $\text{MnO}^+\text{Ag}.2\text{C}^5\text{H}^5\text{Az.}$

Pyridine et permanganate de cadmium $\text{Mn}^2\text{O}^+\text{Cd}.4\text{C}^5\text{H}^5\text{Az.}$ — Le permanganate de cadmium cristallisé $\text{Mn}^2\text{O}^+\text{Cd}.8\text{H}^2\text{O}$ (1) se dissout abondamment dans la pyridine à 50 0/0 ; mais si on y ajoute de l'eau le composé d'addition se précipite à l'état liquide et cristallise difficilement. Il vaut mieux opérer comme il suit. On refroidit à 0° une solution contenant 1 volume de permanganate de potasse normal, 1 volume d'une solution équivalente de sulfate de cadmium, 1 volume d'eau et 2 volumes de pyridine à 10 0/0. Au bout d'une heure on recueille les cristaux, on les essore exactement sans les laver, puis on les sèche sur P^2O^5 entre 0° et 10° .

Analyses.

| | | | | | | | |
|----------------------|------------------|----------------------|-----------------|--------------------------------|----------------------|------------------|--------------------------------|
| ^{gr} 0,4728 | de sel ont donné | ^{gr} 0,6039 | CO ² | et | ^{gr} 0,1358 | H ² O | |
| 0,3331 | — | — | 0,1452 | CO ² | et | 0,1031 | H ² O |
| 0,6210 | — | — | 0,1230 | CdO | et | 0,1408 | Mn ³ O ⁴ |
| 0,1728 | — | — | 0,0816 | Cd métal | et | 0,1079 | Mn ³ O ⁴ |
| 0,1798 | — | — | 0,1095 | Mn ³ O ⁴ | | | |

(1) Obtenu par double décomposition entre SO^4Cd et le permanganate de baryum. Se conserve indéfiniment.

d'où

| | I. | II. | III. | IV. | V. | Théorie pour
$Mn^2O^3Ni.4C^2H^3Az.$ |
|---------|----------------------|----------------------|-------|-------|-------|--|
| C..... | 34.83 ⁽¹⁾ | 36.44 ⁽²⁾ | " | " | " | 36.03 |
| H..... | 3.18 | 3.43 | " | " | " | 3.00 |
| Cd..... | " | " | 17.24 | 17.25 | " | 16.81 |
| Mn..... | " | " | 16.25 | 16.44 | 16.44 | 16.51 |

Beaux cristaux rhombiques très solubles dans l'eau. Décomposables par un excès d'eau. Température de décomposition : 65°.

Pyridine et permanganate de nickel $Mn^2O^3Ni.4C^2H^3Az.$ — Ce composé se sépare de ses solutions tantôt en poudre cristalline très ténue, comme le sel de cuivre, tantôt en petites masses sphéroïdes noires très adhérentes au verre. C'est sous cette dernière forme, d'ailleurs assez difficile à réaliser, qu'il se prête le mieux à l'analyse.

On refroidit à 0° un mélange de 2 volumes de permanganate normal, 2 volumes d'une solution équivalente de sulfate de nickel, 3 volumes d'eau et 1 volume de pyridine à 100/0. Après 2-6 heures de repos, on décante le liquide, on se débarrasse par des lavages à la pyridine étendue d'un peu de bioxyde de manganèse hydraté qui s'est déposé, et l'on détache, à l'aide d'une baguette, les mamelons cristallisés qui tapissent les parois du verre. La dessiccation sur P^2O^5 est très rapide.

^{gr} 0,4850 de sel ont donné ^{gr} 0,7008 CO^2 et ^{gr} 0,1576 H^2O
^{gr} 0,2928 — — — ^{gr} 0,4216 CO^2
^{gr} 0,7430 — — — ^{gr} 0,2150 MnS
^{gr} 0,8342 — — — ^{gr} 0,2385 MnS et 0,0779 Ni métal.

d'où

| | I. | II. | III. | IV. | Calculé pour
$Mn^2O^3Ni.4C^2H^3Az.$ |
|---------|-------|-------|-------|-------|--|
| C..... | 39.40 | 39.26 | " | " | 39.17 |
| H..... | 3.61 | " | " | " | 3.26 |
| Ni..... | " | " | " | 9.23 | 9.56 |
| Mn..... | " | " | 18.29 | 18.07 | 17.95 |

La séparation du nickel et du manganèse a été effectuée au moyen de l'eau oxygénée et du cyanure de potassium (3). Très altérable, ce sel décompose à 65° comme ses congénères.

(1) Sel séché à la température du laboratoire : 17°.

(2) Sel séché à 10°.

(3) JANNASCH et FRANSCK, *Berichte*, t. 24, p. 3204.

Pyridine et permanganate de zinc $\text{Mn}^2\text{O}^3\text{Zn}, 4\text{C}^5\text{H}^5\text{Az}$. — A 50 centimètres cubes de permanganate normal on ajoute une quantité équivalente de sulfate de zinc, en dissolution dans 10-12 centimètres cubes d'eau, puis 50 centimètres cubes de pyridine à 10 0/0. On maintient à 0° pendant une heure et l'on recueille le précipité cristallin à la manière ordinaire.

0,5143 de sel ont donné 0,7255 CO_2 et 0,1592 H_2O
 0,6138 — — 0,1524 Mn^2O^3

d'où

| | | Théorie pour
$\text{Mn}^2\text{O}^3\text{Zn}, 4\text{C}^5\text{H}^5\text{Az}$. |
|---------|-------|--|
| C..... | 38.47 | 38.77 |
| H..... | 3.43 | 3.23 |
| Mn..... | 17.90 | 17.77 |

Pour la séparation du manganèse et du zinc, j'ai traité par l'eau oxygénée en présence de l'ammoniaque (1). Le MnO^3 hydraté qui se précipite retient des traces de ZnO .

Cristaux rhombiques violets, comme le sel de cadmium. Très solubles dans l'eau, ils détonent à 65°.

Tous ces sels, on le voit, sauf $2\text{MnO}^4\text{Ag}, 5\text{C}^5\text{H}^5\text{Az}$, qui appartient à un type spécial, se décomposent à la même température. Or, Aschoff a constaté que l'anhydride permanganique se décompose avec explosion précisément à 65°. Peut-être n'y a-t-il là qu'une coïncidence fortuite, mais il était bon de la signaler.

En résumé, l'ammoniaque et la pyridine donnent deux séries parallèles de dérivés :

| | |
|---|---|
| $\text{MnO}^4\text{Ag}, 2\text{AzH}^3,$ | $(2\text{MnO}^4\text{Ag}, 5\text{C}^5\text{H}^5\text{Az}),$ |
| $\text{Mn}^2\text{O}^3\text{Cu}, 4\text{AzH}^3,$ | $\text{MnO}^4\text{Ag}, 2\text{C}^5\text{H}^5\text{Az},$ |
| $\text{Mn}^2\text{O}^3\text{Cd}, 4\text{AzH}^3,$ | $\text{Mn}^2\text{O}^3\text{Cu}, 4\text{C}^5\text{H}^5\text{Az},$ |
| $\text{Mn}^2\text{O}^3\text{Zn}, 4\text{AzH}^3,$ | $\text{Mn}^2\text{O}^3\text{Cd}, 4\text{C}^5\text{H}^5\text{Az},$ |
| $(\text{Mn}^2\text{O}^3\text{Ni}, 6\text{AzH}^3, 2\text{H}_2\text{O}),$ | $\text{Mn}^2\text{O}^3\text{Zn}, 4\text{C}^5\text{H}^5\text{Az},$ |
| | $\text{Mn}^2\text{O}^3\text{Ni}, 4\text{C}^5\text{H}^5\text{Az}.$ |

Le permanganate de cobalt ne donne pas de dérivé d'addition ; il se forme immédiatement un précipité de bioxyde de manganèse hydraté. Les permanganates de Fe^3 , Al^3 , etc. donnent des précipités d'hydrates Fe^3O^3 , Al^3O^3 , etc. Avec les permanganates alcalins et alcalino-terreux il ne se produit, à froid, aucune réaction immédiate ; à chaud, il y a simplement réduction.

(École supérieure de pharmacie de Nancy.)

(1) Jannasch, loc. cit.

N° 117. — Sur quelques dérivés de l'acide campholique;
par M. GUERBET.

Anhydride campholique $\begin{matrix} \text{C}^{10}\text{H}^{17}\text{O} \\ \text{C}^{10}\text{H}^{17}\text{O} \end{matrix} > \text{O}$. — L'anhydride campholique résulte de l'action de l'anhydride acétique sur l'acide campholique.

On chauffe à reflux pendant une heure, au bain d'huile, équivalents égaux d'anhydride acétique et d'acide campholique bien sec, puis on distille l'anhydride acétique inaltéré et l'acide acétique qui a pris naissance par déshydratation de l'acide campholique. On cesse la distillation quand le thermomètre, dont est muni l'appareil distillatoire, marque 240°. Le résidu est versé dans l'eau où il se solidifie. On le lave d'abord avec une solution de soude caustique, puis à l'eau à plusieurs reprises et on le fait cristalliser dans l'éther. Deux cristallisations suffisent pour obtenir le produit pur. Il fournit alors à l'analyse les résultats suivants :

| | I. | II. |
|-----------------------|----------------------|----------------------|
| Matière employée..... | 0,2222 ^{gr} | 0,2022 ^{gr} |
| Acide carbonique..... | 0,6090 | 0,5552 |
| Eau..... | 0,2155 | 0,2027 |

soit en centièmes :

| | Trouvé. | | Calculé
pour $\text{C}^{10}\text{H}^{17}\text{O}_2$ |
|--------|---------|-------|--|
| | I. | II. | |
| C..... | 74.73 | 74.87 | 74.53 |
| H..... | 10.77 | 11.10 | 10.56 |

Le poids moléculaire a été déterminé par la méthode cryoscopique :

| | |
|--|----------------------|
| Matière employée..... | 1 ^{gr} ,252 |
| Poids de l'acide acétique..... | 50 ^{gr} |
| Point de congélation de cet acide..... | 15°,94 |
| Point de congélation de cet acide après addition de
la matière..... | 15°,63 |
| Abaissement du point de congélation..... | 0,31 |
| Poids moléculaire correspondant..... | 315 |
| Poids moléculaire calculé..... | 322 |

Obtenu par cristallisation dans l'éther, il se présente en gros cristaux incolores. Il cristallise de l'alcool bouillant en fines aiguilles. Il est très soluble dans le benzène, le chloroforme, le sulfure de

carbone, l'acide acétique, complètement insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid.

Il fond à 56° et bout à 209-210° sous la pression de 20 millimètres de mercure. Si on le fait bouillir avec l'alcool absolu, il se transforme en campholate d'éthyle; mais cette transformation est très lente et demande une très longue ébullition pour être complète. Le campholate d'éthyle obtenu dans cette réaction a été caractérisé par son odeur, son point d'ébullition, et sa transformation en acide campholique.

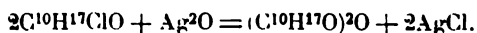
L'anhydride campholique, mis à bouillir avec une solution aqueuse de potasse, se dissout très lentement. La solution ainsi obtenue, acidulée par l'acide chlorhydrique, laisse précipiter de l'acide campholique.

La potasse alcoolique au dixième le dissout à l'ébullition au bout de très peu de temps. On constate alors que la dissolution renferme du campholate de potasse et un peu d'éther éthylocampholique.

L'anhydride campholique prend naissance, mais avec un plus mauvais rendement que par le procédé indiqué plus haut, lorsqu'on fait bouillir à reflux l'acide campholique sec avec le chlorure d'acétyle et qu'on distille ensuite.

Enfin, il se forme également, si on chauffe au bain-marie pendant quelque temps le campholate d'argent avec le chlorure de campholyle. Le produit de l'opération est repris par l'éther; on filtre pour séparer le chlorure d'argent formé, on agite la solution éthérée avec une solution alcaline, puis on la lave à l'eau et on l'évapore.

La réaction est la suivante :



Cette réaction, comme aussi toutes les propriétés du corps que nous venons d'étudier démontrent d'une manière évidente que ce corps est l'anhydride campholique.

Amide campholique $C^{10}H^{16}OAzH^2$. — L'anhydride campholique, chauffé à 100° en tube scellé avec une solution aqueuse d'ammoniaque saturée à 0°, donne l'amide campholique fondant à 79-80° déjà décrit par M. Errera (*Gazz. Chim. ital.*, mars 1893).

Anilide campholique $C^{10}H^{17}O.AzH.C^6H^5$. — L'anhydride campholique chauffé à 100° avec l'aniline donne naissance à l'anilide campholique qui n'a pas encore été décrit.

On le purifie par cristallisation dans l'alcool.

Il cristallise en longues aiguilles fondant à 91°, solubles dans l'alcool, l'éther, le benzène, le sulfure de carbone. Comme l'amide, il est très difficilement décomposé par les alcalis. L'acide chlorhydrique le dédouble, au contraire, quand on le chauffe en tubes scellés à 150° avec cet agent.

L'analyse de ce corps a fourni les chiffres suivants :

Combustion.

| | |
|-----------------------|-----------------------|
| Matière employée..... | 0 ^{gr} ,2230 |
| Acide carbonique..... | 0,6385 |
| Eau..... | 0,1895 |

Dosage de l'azote.

| | |
|---|----------------------|
| Matière employée..... | 0 ^{gr} ,435 |
| Volume de l'azote recueilli..... | 20 ^{cc} ,2 |
| Hauteur barométrique corrigée..... | 755 ^{mm} |
| Température à laquelle la lecture a été faite.. | 11° |

soit en centièmes :

| | Trouvé. | Calculé
pour C ¹⁰ H ¹⁷ AzO. |
|---------|---------|--|
| C..... | 78.09 | 78.37 |
| H..... | 9.44 | 9.38 |
| Az..... | 5.72 | 5.67 |

Hydrazide campholique C¹⁰H¹⁷O.C⁶H⁷Az². — L'hydrazide campholique se forme dans l'action de la phénylhydrazine sur l'anhydride campholique.

Pour le préparer, on chauffe au bain-marie bouillant 5,30 d'anhydride campholique avec 3,50 de phénylhydrazine.

Le mélange se liquéfie d'abord, puis, au bout de quelques instants, il se prend en masse. Après deux heures de chauffe pour compléter la réaction, on dissout le produit dans l'alcool bouillant et, par refroidissement, on obtient des cristaux nacrés qu'une nouvelle cristallisation dans l'alcool fournit incolores.

Ils fondent alors à 171°, sont insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool froid, très solubles dans l'alcool bouillant, dans l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone, le benzène.

L'analyse montre bien que ce corps est l'hydrazide de formule C¹⁶H²⁴Az²O.

Combustion.

| | |
|-----------------------|-----------------------|
| Matière employée..... | 0 ^{gr} ,2322 |
| Acide carbonique..... | 0,6277 |
| Eau..... | 0,1822 |

Dosage de l'azote.

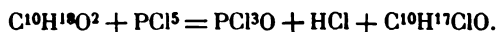
| | |
|---|----------------------|
| Matière employée..... | 0 ^{gr} ,517 |
| Volume de l'azote recueilli..... | 46 ^{cc} ,5 |
| Hauteur barométrique corrigée..... | 749 ^{mm} |
| Température à laquelle la lecture a été faite.. | 8° |

soit en centièmes :

| | Trouvé. | Calculé. |
|---------|---------|----------|
| C..... | 73.70 | 73.85 |
| H..... | 8.71 | 9.23 |
| Az..... | 10.81 | 10.77 |

Chlorure de campholyle. — Ce corps a été préparé pour la première fois par M. Kachler (*Liebig's Ann.*, t. 162, p. 270) en faisant réagir le perchlorure de phosphore sur l'acide campholique.

La réaction s'effectue suivant l'équation :



Si on prend exactement les proportions de perchlorure et d'acide correspondant à cette équation on obtient un mauvais rendement en chlorure de campholyle. Il se produit, dans une réaction secondaire une assez grande quantité de campholène avec dégagement d'oxyde de carbone. C'est qu'en effet, il suffit d'une trace d'acide phosphorique pour provoquer la décomposition du chlorure de campholyle à la température où l'on opère.

Il est donc probable qu'au début de la réaction, le perchlorure de phosphore se transforme pour une petite partie en acide phosphorique qui, lorsqu'on distille, décompose le chlorure de campholyle suivant la réaction :



Voici comment il convient d'opérer pour obtenir un bon rendement :

On met dans un ballon tubulé 200 grammes d'acide campholique bien sec et pulvérisé; on y ajoute 270 grammes de perchlorure de phosphore en petits fragments et on bouche aussitôt. Le tube à dégagement est incliné de bas en haut et conduit les vapeurs hors du laboratoire. Il est avantageux de hâter le début de la réaction en chauffant légèrement. Aussitôt qu'elle a commencé, on cesse de chauffer. Il se dégage alors une grande quantité d'acide chlorhydrique entraînant un peu d'oxychlorure de phosphore. Quand ce dégagement a cessé on distille et on fractionne les produits de

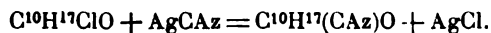
la distillation. Avec les proportions indiquées, on obtient 160 gr. de chlorure de campholyle pur bouillant à 220-222°.

Le perchlorure et l'oxychlorure de phosphore sont sans action sur lui, il n'en est pas de même de l'acide phosphorique comme il est dit plus haut.

Au contact de l'eau, le chlorure de campholyle se transforme peu à peu en acide campholique comme l'a indiqué M. Kachler. Nous avons vu que sa réaction sur les alcools donne naissance aux éthers campholiques, qu'avec l'ammoniaque il donne l'amide, avec l'aniline, l'anilide campholiques.

Nous allons voir maintenant que le cyanure d'argent le transforme en cyanure de campholyle.

Cyanure de campholyle $C^{10}H^{17}O(CAz)$. — La réaction qui lui donne naissance est la suivante :



Pour obtenir le cyanure de campholyle, on met dans un tube qu'on scelle à la lampe : 20 grammes de chlorure de campholyle avec 15 grammes de cyanure d'argent bien sec. Le tube est chauffé au bain-marie bouillant pendant six heures. Après refroidissement la matière compacte que renferme le tube est traitée par l'éther, et la solution éthérée est filtrée, pour séparer le chlorure d'argent formé. La solution abandonnée à l'évaporation des cristaux un peu jaunes, qu'on purifie par une nouvelle cristallisation dans l'éther ou dans l'alcool à 90°.

Les eaux-mères soumises à la distillation, fournissent une nouvelle quantité de produit : on recueille ce qui passe entre 225° et 230°. Cette fraction se prend en masse par refroidissement. On la purifie par cristallisation.

Le corps obtenu est bien le cyanure de campholyle, comme le montrent l'analyse, la densité de vapeur et les propriétés.

Combustion.

| | |
|-----------------------|-----------------------|
| Matière employée..... | 0 ^{gr} ,2337 |
| Acide carbonique..... | 0,6360 |
| Eau..... | 0,1997 |

Dosage de l'azote.

| | |
|---|----------------------|
| Matière employée..... | 0 ^{gr} ,644 |
| Volume de l'azote recueilli..... | 38 ^{cc} |
| Hauteur barométrique corrigée..... | 748 ^{mm} |
| Température à laquelle la lecture a été faite.. | 11° |

Soit en centièmes :

| | Trouvé. | Théorie
pour $C^{14}H^{17}AsO$. |
|---------|---------|-------------------------------------|
| C..... | 74.25 | 73.75 |
| H..... | 9.50 | 9.50 |
| As..... | 7.13 | 7.82 |

La densité de vapeur a été prise dans la vapeur de mercure par la méthode de V. Meyer :

| | Trouvé. | Calculé. |
|--------------|---------|----------|
| Densité..... | 5.70 | 6.21 |

Comme on le voit, la densité trouvée est un peu faible, ce qui est dû sans doute à la décomposition partielle du cyanure de campholyle à la température d'ébullition du mercure.

Le cyanure de campholyle est un corps blanc, d'odeur camphrée, qui cristallise dans l'éther en grosses tables rectangulaires.

Il fond à 33° et bout sans décomposition à 227° sous la pression ordinaire.

Les solutions alcalines faibles le dissolvent même à froid. A chaud, la dissolution est très rapide. Si l'on traite cette dissolution par un acide, on perçoit l'odeur de l'acide cyanhydrique et il se précipite un corps blanc fondant à 105° comme l'acide campholique et dont l'analyse a donné des résultats correspondant à la formule de cet acide.

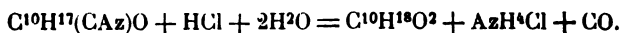
La dissolution aqueuse, séparée de l'acide précipité, donne la réaction du bleu de Prusse.

Le cyanure de campholyle est donc décomposé par la potasse aqueuse suivant la réaction :



L'acide chlorhydrique en solution aqueuse saturée à 0° n'altère pas le cyanure de campholyle à la température ordinaire. Mais si l'on chauffe le mélange en tube scellé à 100° pendant quelques heures, on constate à l'ouverture du tube, une forte pression due à un gaz qui brûle avec une flamme bleue et qui est absorbable par le sous-chlorure de cuivre ammoniacal.

La partie solide à la surface de l'eau du tube se montre formée d'acide campholique. Quant à la solution aqueuse, elle contient du chlorhydrate d'ammoniaque. Le cyanure de campholyle a donc été décomposé suivant la réaction :



Si l'on sature d'acide chlorhydrique une solution alcoolique de cyanure de campholyle, il se produit de l'éther éthylcampholique,

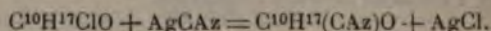
la distillation. Avec les proportions indiquées, on obtient 160 gr. de chlorure de campholyle pur bouillant à 220-222°.

Le perchlorure et l'oxychlorure de phosphore sont sans action sur lui, il n'en est pas de même de l'acide phosphorique comme il est dit plus haut.

Au contact de l'eau, le chlorure de campholyle se transforme peu à peu en acide campholique comme l'a indiqué M. Kachler. Nous avons vu que sa réaction sur les alcools donne naissance aux éthers campholiques, qu'avec l'ammoniaque il donne l'amide, avec l'aniline, l'anilide campholiques.

Nous allons voir maintenant que le cyanure d'argent le transforme en cyanure de campholyle.

Cyanure de campholyle $C^{10}H^{17}O(CAz)$. — La réaction qui lui donne naissance est la suivante :



Pour obtenir le cyanure de campholyle, on met dans un tube qu'on scelle à la lampe : 20 grammes de chlorure de campholyle avec 15 grammes de cyanure d'argent bien sec. Le tube est chauffé au bain-marie bouillant pendant six heures. Après refroidissement la matière compacte que renferme le tube est traitée par l'éther, et la solution éthérée est filtrée, pour séparer le chlorure d'argent formé. La solution abandonnée à l'évaporation des cristaux un peu jaunes, qu'on purifie par une nouvelle cristallisation dans l'éther ou dans l'alcool à 90°.

Les eaux-mères soumises à la distillation, fournissent une nouvelle quantité de produit : on recueille ce qui passe entre 225° et 230°. Cette fraction se prend en masse par refroidissement. On la purifie par cristallisation.

Le corps obtenu est bien le cyanure de campholyle, comme le montrent l'analyse, la densité de vapeur et les propriétés.

Combustion.

| | |
|-----------------------|-----------------------|
| Matière employée..... | 0 ^{gr} ,2337 |
| Acide carbonique..... | 0,6360 |
| Eau..... | 0,1997 |

Dosage de l'azote.

| | |
|---|----------------------|
| Matière employée..... | 0 ^{gr} ,644 |
| Volume de l'azote recueilli..... | 38 ^{cc} |
| Hauteur barométrique corrigée..... | 748 ^{mm} |
| Température à laquelle la lecture a été faite.. | 11° |

Soit en centièmes :

| | Trouvé. | Théorie
pour $C^{10}H^{17}AzO$. |
|---------|---------|-------------------------------------|
| C..... | 74.25 | 73.75 |
| H..... | 9.50 | 9.50 |
| Az..... | 7.13 | 7.82 |

La densité de vapeur a été prise dans la vapeur de mercure par la méthode de V. Meyer :

| | Trouvé. | Calculé. |
|--------------|---------|----------|
| Densité..... | 5.70 | 6.21 |

Comme on le voit, la densité trouvée est un peu faible, ce qui est dû sans doute à la décomposition partielle du cyanure de campholyle à la température d'ébullition du mercure.

Le cyanure de campholyle est un corps blanc, d'odeur camphrée, qui cristallise dans l'éther en grosses tables rectangulaires.

Il fond à 33° et bout sans décomposition à 227° sous la pression ordinaire.

Les solutions alcalines faibles le dissolvent même à froid. A chaud, la dissolution est très rapide. Si l'on traite cette dissolution par un acide, on perçoit l'odeur de l'acide cyanhydrique et il se précipite un corps blanc fondant à 105° comme l'acide campholique et dont l'analyse a donné des résultats correspondant à la formule de cet acide.

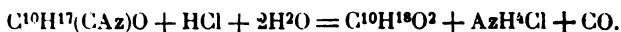
La dissolution aqueuse, séparée de l'acide précipité, donne la réaction du bleu de Prusse.

Le cyanure de campholyle est donc décomposé par la potasse aqueuse suivant la réaction :



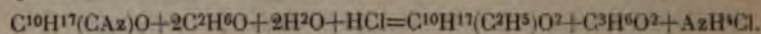
L'acide chlorhydrique en solution aqueuse saturée à 0° n'altère pas le cyanure de campholyle à la température ordinaire. Mais si l'on chauffe le mélange en tube scellé à 100° pendant quelques heures, on constate à l'ouverture du tube, une forte pression due à un gaz qui brûle avec une flamme bleue et qui est absorbable par le sous-chlorure de cuivre ammoniacal.

La partie solide à la surface de l'eau du tube se montre formée d'acide campholique. Quant à la solution aqueuse, elle contient du chlorhydrate d'ammoniaque. Le cyanure de campholyle a donc été décomposé suivant la réaction :



Si l'on sature d'acide chlorhydrique une solution alcoolique de cyanure de campholyle, il se produit de l'éther éthylcampholique,

de l'éther formique et du chlorhydrate d'ammoniaque suivant l'équation



Dicampholyle $\begin{matrix} C^{10}H^{17}O \\ | \\ C^{10}H^{17}O \end{matrix}$. — Ce corps résulte de l'action du sodium

sur le chlorure de campholyle.

Pour le préparer, on met dans un petit ballon : 1 gramme de sodium en poudre fine, 20 grammes de chlorure de campholyle et 50 centimètres cubes d'éther de pétrole sec, bouillant entre 50 et 60°.

La réaction commence lentement à froid. Elle peut même s'achever dans ces conditions ; mais elle demande alors plusieurs jours.

Il vaut mieux disposer le ballon à reflux et chauffer doucement au bain-marie à 25° ou 30° : la réaction a lieu rapidement et le liquide se colore en jaune. On chauffe deux heures à reflux pour achever la réaction et on laisse refroidir. On essore ensuite rapidement à la trompe le produit solide qui est constitué par un mélange de sodium et de chlorure de sodium, et on lave à plusieurs reprises à l'éther de pétrole. La solution obtenue est distillée pour séparer l'éther, et l'on obtient par refroidissement, de beaux cristaux jaune-citron, empâtés d'un liquide visqueux, qu'on purifie par plusieurs cristallisations dans l'éther sulfurique, puis dans l'alcool à 90° bouillant.

Le corps obtenu répond à la composition $(C^{10}H^{17}O)^2$ ainsi que le prouvent l'analyse et la détermination de son poids moléculaire.

| | I. | II. |
|-----------------------|--------|--------|
| | gr. | gr. |
| Matière employée..... | 0,2322 | 0,2215 |
| CO ² | 0,6655 | 0,6395 |
| H ² O..... | 0,2280 | 0,2125 |

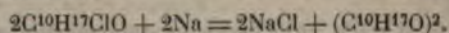
ou en centièmes :

| | Trouvé. | | |
|--------|---------|-------|----------|
| | I. | II. | Calculé. |
| C..... | 78.45 | 78.73 | 78.43 |
| H..... | 11.11 | 11.66 | 11.11 |

Le poids moléculaire a été déterminé par la méthode cryoscopique.

Poids moléculaire trouvé : 348 ; calculé : 306.

Le corps a donc bien la composition $(C^{10}H^{17}O)^2$; il a pris naissance dans la réaction :



Je propose de le nommer *dicampholyle*.

Il cristallise de l'éther en beaux cristaux jaune citron, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool même bouillant, très solubles dans le chloroforme, l'éther de pétrole.

Il fond à 90° et bout à 330-335° avec décomposition partielle sous la pression ordinaire.

Il reste inaltéré quand on le chauffe à 150° en tubes scellés soit avec la potasse alcoolique, soit avec une solution saturée à 0° d'acide chlorhydrique.

L'acide azotique étendu de son volume d'eau l'oxyde lentement à l'ébullition. Il ne m'a pas été possible de retirer de produit défini de la masse sirupeuse obtenue dans cette oxydation.

Le perchlorure de phosphore est sans action sur lui, même à 148°, température d'ébullition de cet agent.

Il ne se combine ni à la phénylhydrazine, ni à l'hydroxylamine.

L'ammoniaque alcoolique est sans action sur lui, comme aussi la phénylènediamine et l'aniline.

Nous allons voir maintenant que le dicampholyle donne un alcool par hydrogénation et que cet alcool le régénère lorsqu'on l'oxyde par l'acide chromique. Ces deux réactions montrent qu'on peut considérer le dicampholyle comme une dicétone, bien que je ne sois pas arrivé à le combiner à la phénylhydrazine ni à l'hydroxylamine.

Alcool $\begin{matrix} C^{10}H^{16}OH \\ | \\ C^{10}H^{17}O \end{matrix}$. — Le dicampholyle en solution étherée est

réduit par l'amalgame de sodium humide. La solution, jaune d'abord, se décolore peu à peu. Quand la décoloration est complète, la solution étherée abandonnée à l'évaporation un liquide incolore, sirupeux qui se prend en cristaux au bout de quelques jours, surtout si l'on vient à rayer avec une baguette de verre la paroi du vase qui le renferme. Ces cristaux empâtés d'un liquide très épais sont essorés sur une plaque poreuse, puis cristallisés à plusieurs reprises dans l'alcool à 95°.

Leur analyse a donné les résultats suivants :

| | | |
|-----------------------|---------|--|
| Matière employée..... | | gr |
| H ² O..... | | 0,1952 |
| CO ² | | 0,5563 |
| | | 0,2087 |
| | Trouvé. | Calculé
pour C ²⁰ H ³² O ² . |
| C..... | 77.69 | 77.92 |
| H..... | 11.87 | 11.68 |

Ce corps est en petites lames prismatiques fondant à 50°.

Il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, le benzène.

Chauffé à 150° avec l'acide acétique, il donne naissance à un éther qu'il est plus facile d'obtenir avec l'anhydride acétique. Cet éther répond à la formule $C^{22}H^{38}O^3$ comme le montrent son analyse et son poids moléculaire déterminé par la méthode cryoscopique de M. Raoult.

| | | |
|-------------------------------|---------|-------------------------------------|
| Matière..... | | gr |
| H ₂ O..... | | 0,4947 |
| CO ₂ | | 0,5370 |
| | | 0,4937 |
| | Trouvé. | Calculé
pour $C^{22}H^{38}O^3$. |
| C..... | 75.20 | 75.43 |
| H..... | 11.05 | 10.86 |
| Poids moléculaire trouvé..... | | 354 |
| — calculé..... | | 350 |

Le carbone acétique a été dosé dans cet éther de la manière suivante : j'ai saponifié l'éther en le chauffant à reflux avec une solution alcoolique de baryte en excès; la baryte non transformée en acétate a été précipitée par un courant d'acide carbonique dans la liqueur bouillante. Enfin j'ai dosé la baryte dans la dissolution.

| | | |
|------------------------|---------|--|
| Matière employée..... | | gr |
| Sulfate de baryte..... | | 0,6840 |
| | | 0,2425 |
| | Trouvé. | Calculé
pour $C^{20}H^{32}O^2(C^4H^8O)$. |
| Carbone acétique..... | 7.33 | 6.86 |

Cet éther acétique, cristallisé dans l'alcool bouillant, se présente en petites aiguilles incolores fondant à 54°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, l'acide acétique.

La saponification de cet éther par la potasse alcoolique redonne l'alcool $C^{20}H^{36}O^2$.

Il est ainsi démontré que le dicampholyle donne, par hydrogénation, au moyen de l'amalgame de sodium, un alcool monoatomique de formule $C^{10}H^{18}(OH)$
 $C^{10}H^{17}O$.

Tous les essais que j'ai faits pour fixer deux autres atomes d'hydrogène sur ce corps ont été infructueux.

Cet alcool, oxydé par l'acide chromique dissous dans l'acide acétique, redonne le dicampholyle ($C^{10}H^{17}O$)².

N° 118. — Quelques expériences sur des houilles immergées dans l'eau ; par M. G. ARTH.

Dans le cours de ses recherches sur différents combustibles, M. Fayol a examiné l'action de l'eau sur la houille de Commentry à diverses températures. Il a trouvé que des fragments et de la poussière de cette houille qui avaient séjourné pendant deux ans dans l'eau, à la température ordinaire, n'avaient pas subi d'altération sensible et il en conclut, que, dans l'eau, la houille « paraît se conserver indéfiniment sans altération » (1). Ces expériences n'ont porté que sur une seule espèce de houille, celle de Commentry, et les matières étudiées étaient examinées par des moyens peu capables de mettre en évidence de faibles variations de composition (essai pour coke, pouvoir agglomérant, essai pour gaz, etc.)

Par suite d'une circonstance particulière (2), j'ai été amené à m'occuper de la même question. Je ne connais aucun autre renseignement sur ce sujet, spécialement en ce qui concerne les houilles communément utilisées dans notre région ; mais y en eût-il, on peut cependant trouver quelque intérêt à augmenter le nombre des observations ; car, avec des matières complexes telles que les houilles, dont la constitution intime est inconnue, il n'est pas légitime de généraliser *a priori* les résultats obtenus avec une seule variété. En outre, on pouvait se proposer de soumettre les combustibles étudiés à une analyse plus complète, de manière à faire ressortir, au cas échéant, des modifications même de peu d'importance.

Je me suis donc décidé à entreprendre quelques expériences sur des houilles employées dans la contrée et suffisamment différentes entre elles comme composition. Ces houilles, au nombre de trois, provenaient :

La première (n° 1), de la mine de Frankenholz (Bavière rhénane) 7^e couche, avec 8,1 0/0 d'oxygène.

La deuxième (n° 2), de Drocourt (Pas-de-Calais), avec 3,7 0/0 d'oxygène.

La troisième (n° 3), des charbonnages d'Aisneau-Prêle (bassin de Charleroi), avec 1,6 0/0 d'oxygène.

Les houilles reçues peu de temps après leur extraction, ont d'abord été concassées et triées. Comme il ne s'agissait pas de préparer un échantillon moyen, mais d'obtenir une matière aussi

(1) *Bull. de la Soc. de l'ind. min.*, t. 8, 3^e liv., p. 565 et 568.

(2) Un procès pendant devant la cour de Nancy.

homogène que possible, toutes les parties pierreuses furent rejetées, puis les morceaux subirent un nouveau cassage et le tout fut tamisé de façon à éliminer la poussière, pour ne conserver que les fragments restant entre deux tamis de 10 et de 3 millimètres. Les houilles choisies et traitées de la sorte ne renferment, comme on le verra plus loin, qu'une très faible proportion de matières minérales. Cette condition a été recherchée à dessein, dans le but de mieux mettre en relief les propriétés de la matière organique elle-même.

Les lots ainsi obtenus pour chaque houille furent divisés en quatre portions par des prélèvements méthodiques.

La première portion analysée immédiatement, fournit la composition de la houille primitive.

La seconde fut placée dans de larges tubes en verre disposés verticalement et traversés sans interruption de bas en haut, par un courant d'eau venant des conduites de la ville (1).

La troisième a été introduite dans des flacons à large goulot avec une quantité d'eau suffisante pour recouvrir la houille de 6 à 8 centimètres de liquide; les flacons restèrent ouverts pendant toute la durée de l'expérience, mais l'eau ne fut jamais renouvelée.

Enfin la quatrième portion fut exposée à l'air dans une caisse en bois, sous une épaisseur de 10 centimètres environ. La caisse resta découverte et toutes ses parois étaient percées de trous de manière à laisser circuler l'air librement et à permettre l'écoulement facile de l'eau de pluie.

Ces dispositions avaient pour but d'étudier simultanément l'action de l'eau courante, de l'eau stagnante et de comparer cette action à celle de l'atmosphère sur les mêmes substances et pendant le même temps.

Les expériences ont duré exactement douze mois pour tous les trois combustibles; il a paru inutile de les prolonger davantage, parce qu'il est pratiquement très rare de voir un charbon demeurer plus longtemps dans la même situation et que l'on avait principalement en vue d'obtenir des indications utilisables pour des cas analogues à ceux que l'on avait cherché à réaliser.

Après les douze mois révolus, chaque portion fut de nouveau soumise à l'analyse; les résultats de toutes ces opérations sont réunis dans le tableau suivant. A cause des incertitudes résultant de l'échantillonnage et parce que l'homogénéité de ces matières n'est jamais parfaite, chaque nombre représente la moyenne de

(1) Cette eau vient de la Moselle, elle est fortement aérée.

Tableau des résultats fournis par les analyses.

| | CHIFFRES. | C. | H. | O. | C % dans la substance organique. | H % dans la substance organique. | C dans H la substance organique. | CHIFFRE de combustion de la substance totale. | CHIFFRE de combustion de la substance organique. |
|----------------------------|-----------|--------|-------|-------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|---|--|
| <i>Houille n° 1.</i> | | | | | | | | | |
| Primitive | 2.062 | 81.687 | 5.793 | 8.149 | 83.43 | 5.91 | 14.11 | cal 8,308 | cal 8,382 |
| Après douze mois : | | | | | | | | | |
| dans l'eau courante | 1.746 | 82.242 | 5.697 | 7.883 | 83.703 | 5.708 | 14.43 | 8,399 | 8,446 |
| dans l'eau stagnante | 1.824 | 82.15 | 5.617 | 7.942 | 83.67 | 5.72 | 14.62 | 8,370 | 8,423 |
| à l'air | 1.963 | 81.451 | 5.580 | 8.800 | 83.08 | 5.69 | 14.60 | 8,240 | 8,405 |
| <i>Houille n° 2.</i> | | | | | | | | | |
| Primitive | 4.085 | 85.062 | 5.198 | 3.680 | 86.664 | 5.419 | 16.36 | 8,363 | 8,719 |
| Après douze mois : | | | | | | | | | |
| dans l'eau courante | 1.335 | 86.700 | 5.261 | 2.71 | 89.58 | 5.49 | 16.31 | 8,317 | 8,602 |
| dans l'eau stagnante | 4.781 | 84.669 | 4.870 | 3.741 | 86.990 | 5.114 | 17.38 | 8,352 | 8,771 |
| à l'air | 5.77 | 82.78 | 5.000 | 4.54 | 87.84 | 5.30 | 16.57 | 8,248 | 8,753 |
| <i>Houille n° 3.</i> | | | | | | | | | |
| Primitive | 2.838 | 89.835 | 3.478 | 1.589 | 94.47 | 3.99 | 23.17 | 8,439 | 8,687 |
| Après douze mois : | | | | | | | | | |
| dans l'eau courante | 2.636 | 89.304 | 3.794 | 2.611 | 91.72 | 3.89 | 23.578 | 8,377 | 8,603 |
| dans l'eau stagnante | 3.310 | 89.010 | 3.839 | 2.046 | 92.65 | 3.97 | 23.18 | 8,412 | 8,699 |
| à l'air | 3.187 | 88.767 | 3.922 | 2.279 | 91.689 | 4.061 | 23.63 | 8,349 | 8,623 |

plusieurs dosages exécutés sur la substance séchée à 95° dans une étuve. Les variations de la substance organique sont exprimées par le rapport $\frac{C}{H}$ dans cette substance, et comme les variations constatées sont très faibles, les résultats de l'analyse élémentaire ont été complétés par la mesure des chaleurs de combustion effectuée dans l'obus calorimétrique de M. Mahler (1).

Pour chaque houille, les propriétés et la quantité du coke n'ont pas paru changer sensiblement par suite des différents traitements, ceux des deux premières houilles sont totalement agglomérés, ceux de la dernière restent complètement en poudre.

Les nombres relatifs au soufre et à l'azote n'offrant rien d'intéressant, n'ont pas été mis dans le tableau.

Conclusions. — 1° Pour les houilles immergées et réduites en petits fragments, les variations de composition de la matière organique sont très faibles, que l'eau soit courante ou non renouvelée. Les variations des pouvoirs calorifiques sont du même ordre.

Dans la pratique, ces modifications peuvent être considérées comme négligeables pour une durée de douze mois;

2° L'altération ne paraît cependant pas être totalement nulle; on pourrait s'attendre à voir les différences avec la houille primitive s'accroître, pour une durée plus prolongée ou des matières plus divisées;

3° Comme dans les observations de M. Fayol, l'action de l'air serait plus énergique que celle de l'eau. Cette action est cependant peu de chose, si la houille est placée dans des conditions telles qu'elle ne puisse pas s'échauffer (voir Fayol, *loc. cit.*, p. 604 et suiv.).

4° Les petites modifications observées semblent ne pas s'être produites de la même manière dans l'eau et dans l'air, ni pareillement pour toutes les trois houilles.

(1) Ces mesures peuvent être faites avec une précision égale à celle des analyses élémentaires; voici à titre d'exemple, les nombres obtenus avec la houille n° 1 placée dans l'eau courante :

| | | |
|---------------------------|-------|-------------------|
| Première expérience..... | 8,291 | } Moyenne : 8,290 |
| Deuxième expérience..... | 8,304 | |
| Troisième expérience..... | 8,299 | |

Ces déterminations ont été faites avec le concours de mon collègue et ami, M. Guntz.

N° 119. — Sur la composition chimique du colostrum de la vache ; par M. L. VAUDIN.

Le colostrum de la vache ou *mouille* est le lait anormal sécrété pendant un temps variable commençant quelques jours avant la parturition pour finir quinze jours à trois semaines après. Les analyses que j'ai faites de ce liquide m'ont semblé utiles à publier, avec les interprétations qu'elles comportent.

Analyses du colostrum rapportées à 100 parties.

| | I.
Veille
du
vélage. | II.
Aussitôt
après
le vélage. | III.
Aussitôt
après
le vélage. | IV.
Aussitôt
après
le vélage. | V.
Aussitôt
après
le vélage. | VI.
Cinq jours
après
le vélage. |
|--|-------------------------------|--|---|--|---------------------------------------|--|
| Extrait à 95°..... | 27.615 | 24.49 | 27.356 | 22.47 | 24.17 | 14.37 |
| Beurre..... | 1.30 | 6.32 | 3.84 | 1.36 | 2.42 | 5.18 |
| Lactose..... | 1.52 | 2.17 | 2.366 | 1.023 | 2.86 | 4.07 |
| Cendres solubles... | 0.378 | 0.350 | 0.220 | 0.271 | 0.190 | 0.26 |
| Cendres insolubles. | 0.809 | 0.839 | 0.830 | 0.791 | 1.02 | 0.51 |
| Phosphate de chaux. | 0.622 | 0.630 | 0.660 | 0.605 | 0.87 | 0.38 |
| Matières protéiques. | 23.705 | 14.91 | 20.10 | 19.025 | 17.68 | 4.25 |
| Acidité par litre (en
PbO ²)..... | 3.48 | 2.72 | 2.36 | 2.64 | 2.80 | 1.60 |

Les dosages de l'extrait, de la lactose et du beurre ne nous apprennent rien de bien particulier. La proportion de lactose est peu élevée, surtout avant le vélage ; après, elle augmente progressivement. Quant au beurre, son poids est très variable avec les individus ; il résulte toutefois d'expériences faites sur le lait d'un même animal que cet élément, peu abondant dans le liquide trait quelques jours avant le vélage, augmente brusquement à partir de cette époque.

Les cendres et les matières protéiques subissent simultanément des variations fort importantes à étudier.

Les matières minérales contenues dans la mouille sont en bien plus grande quantité que dans le lait ordinaire ; les cendres insolubles, notamment le phosphate de chaux, ont augmenté. Si nous comparons le poids total des cendres à celui de l'extrait et des matières protéiques, on voit que cette augmentation n'est qu'apparente ; en effet, tandis que dans le lait normal nous constatons la présence de 5 à 6 grammes de sels insolubles pour 30 à 40 grammes de matières protéiques, ici, pour un poids de ces dernières com-

pris entre 150 et 200 grammes, nous trouvons 8 à 10 grammes de sels terreux par litre.

Ce changement considérable dans les rapports entre les éléments calcaires et phosphatés et les albuminoïdes de la mouille, est sans aucun doute une des causes occasionnant les différences observées entre ces dernières et la caséine du lait normal.

Mais ce n'est pas seulement le rapport entre les matières protéiques et minérales qui est modifié; ces dernières n'ont plus la même composition, et, en effet, contrairement à ce qui existe dans le lait ordinaire, le sérum obtenu avec la mouille contient des sulfates en dissolution.

Depuis longtemps Haidlen (1) nous a appris que l'acide sulfurique n'existe pas dans le sérum du lait normal en proportion appréciable; j'ai recherché à quelle époque les sulfates apparaissent. On peut les déceler dans le lait fourni par la vache pleine dans les derniers jours de la lactation, et cette apparition coïncide toujours avec une augmentation des matières protéiques et des sels solubles, et une diminution de l'acidité.

Les proportions d'acide sulfurique sont variables; en fin de lactation, elles sont de 15 à 25 centigrammes par litre; la veille et le jour du vêlage, elles atteignent 45 à 60 centigrammes; elles diminuent ensuite graduellement jusqu'à ce que le lait devienne normal.

Si maintenant nous examinons le rapport des chiffres exprimant par litre l'acidité de la mouille et le poids des matières protéiques, nous voyons qu'il est compris, pour les échantillons I à V, entre 0,013 et 0,018. Avec le lait normal, ce rapport est toujours supérieur à 0,030; dans l'échantillon VI, qui est déjà très modifié et se rapproche beaucoup du lait ordinaire, il est de 0,033. Nous pouvons exprimer autrement cette constatation en disant que les matières albuminoïdes de la mouille sont moins acides que celles du lait normal, ou bien qu'elles absorbent moins d'alcali avant que celui-ci agisse sur la phénolphtaléine ajoutée à la liqueur (2).

Les faits que je viens d'indiquer au sujet des matières protéiques et minérales du colostrum de la vache sont importants à connaître, aussi bien au point de vue chimique que physiologique. Ils montrent que les changements survenus dans la nature et les proportions des sels accompagnant les matières protéiques, les modifica-

(1) HAIDLEN, Sur les sels du lait de vache (*Journ. de Ph. et de Ch.*, 1843, t. 3, p. 467; d'après *Annal. de Ch. und Ph.*).

(2) *Bull. Soc. chim.*, t. 7, p. 285.

tions du rapport existant entre eux, d'une part, et le volume d'eau dans lequel ils sont en solution ou en suspension, d'autre part, peuvent expliquer dans une certaine mesure la façon dont le liquide colostral se comporte vis-à-vis de la chaleur et des réactifs.

N° 420. — Volumètre à gaz universel du D^r G. LUNGE, professeur de chimie appliquée à l'École polytechnique fédérale, à Zurich.

Le volumètre à gaz permet d'exécuter quantités de déterminations, entre autres : de l'acide carbonique, des acides de l'azote, du peroxyde de manganèse, de l'ammoniaque, du carbone dans le fer, de l'azote dans les analyses élémentaires, le dosage du permanganate potassique, ainsi que l'étude des densités de vapeur et l'analyse des matières explosibles et de l'urine.

L'appareil que nous voulons décrire a été découvert en 1878 (*Berl. Ber.*, t. 11, p. 432) et, dans sa forme primitive, il est généralement connu sous le nom de « nitromètre » ; car, autrefois, il servait principalement à la détermination des acides de l'azote. Dès lors, il a subi plusieurs modifications et, comme son nom l'indique, il est employé à différentes déterminations volumétriques de gaz.

Le nom de « nitromètre » est encore conservé pour désigner l'appareil simple, tandis qu'on appelle spécialement volumètre à gaz celui dans lequel la réduction du volume gazeux, à la température de 0° et à la pression de 760 millimètres, est donnée par l'instrument lui-même.

On rencontre l'appareil sous ses deux formes dans la plupart des fabriques d'acide sulfurique, d'acide nitrique, de matières explosibles et dans la plupart des fabriques de ciments, etc.

Parlons d'abord de la partie de l'appareil qui permet, dans chaque détermination, de ramener le volume gazeux aux conditions normales de température et de pression.

Les déterminations se font très simplement, facilement, et sont très exactes.

Vu le maniement très facile de l'appareil, cette méthode volumétrique est préférable aux méthodes gravimétriques correspondantes qui sont plus longues et moins exactes. Malgré l'aspect compliqué de l'appareil, les déterminations s'exécutent simplement et rapidement. Dans le récipient destiné à cet usage, on décompose la substance à analyser par un acide (détermination de l'acide carbonique dans les ciments et les marnes), ou par le mercure et

l'acide sulfurique (nitrose, salpêtre, coton-poudre), ou par l'eau oxygénée et l'acide sulfurique, ou par l'hypobromite de soude (déterminations de sels ammoniacaux) ou encore par combustion, etc.

Dans tous les cas, il y a dégagement de gaz; celui-ci est recueilli et mesuré dans un tube gradué. Connaissant le volume en centimètres cubes du gaz dégagé, on calcule la quantité de la substance à analyser. Dans plusieurs cas, on peut procéder d'une façon plus simple: si l'on a pris une quantité déterminée de la substance, le nombre de centimètres cubes de gaz indique directement le pour cent en poids de la substance.

L'appareil est composé de deux parties: 1° l'appareil de dégagement, dans lequel la substance est décomposée; 2° l'appareil de mesurage des gaz, où l'on détermine le volume du gaz dégagé. L'appareil destiné au mesurage du gaz est toujours le même; il est formé de 3 tubes de verre A, B et C (*fig. 1*), à l'extrémité de chacun desquels on ajuste un tuyau de caoutchouc à parois épaisses; ces tuyaux sont fixés par leurs extrémités libres aux 3 branches d'un tube de verre en T; de cette façon, il y a communication entre les différentes parties de l'appareil. Afin de pouvoir supporter la pression du mercure dans le tube, les tuyaux de caoutchouc doivent être très épais; on emploie des tuyaux de 13^{mm},5 de diamètre extérieur, 4^{mm},5 de diamètre intérieur et dont les parois ont 4^{mm},5 d'épaisseur. Les tuyaux de caoutchouc ajustés sur les tubes A, B et C et sur le tube en T sont fixés solidement par du fil de fer.

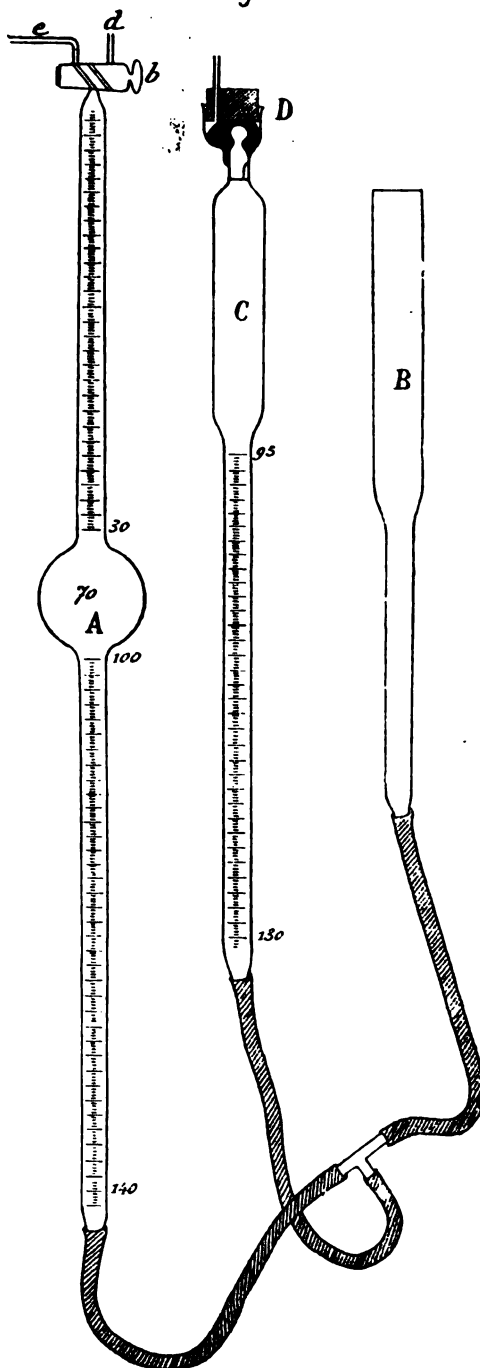
Le milieu du tube mesureur A est formé d'une boule de 70 centimètres cubes de capacité; de part et d'autre de cette boule, il est divisé en dixièmes de centimètre cube. La partie supérieure mesure 30 centimètres cubes et la partie inférieure environ 40 centimètres cubes, ce qui fait donc 140 centimètres cubes pour le tube entier. Le diamètre intérieur est tel que chaque centimètre cube représente une longueur de 1 centimètre. A l'extrémité supérieure se trouve un robinet à double voie (percé obliquement); en tournant celui-ci, on peut établir la communication avec l'appareil de dégagement par *e*, ou par l'appareil d'absorption par *d*, ou encore fermer complètement le tube mesureur.

Le tube de niveau B, servant à régler la pression des gaz, a la forme indiquée dans la figure 1.

C'est le tube de réduction, il a une forme spéciale indiquée dans la figure 1; dans sa partie rétrécie, il est gradué en dixièmes de centimètre cube, de 95 centimètres cubes à 125 centimètres cubes.

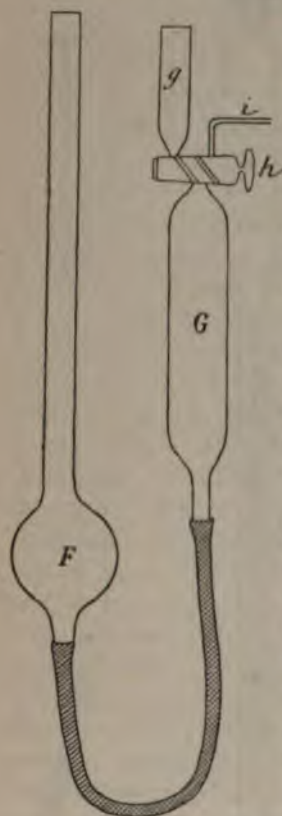
Le diamètre intérieur de C, comme celui du tube - mesureur, est choisi de façon à ce que 1 centimètre cube ait une hauteur de 1 centimètre (c'est le cas lorsque le diamètre intérieur est de 11^{mm},3). La raison de cette disposition sera indiquée plus tard. Le tube de réduction se continue à la partie supérieure par un col de verre très épais, surmonté d'une coupe de verre B. Dans le col de verre se trouve un bouchon de verre, conique et mince, parfaitement rodé, graissé au suif, afin d'empêcher qu'il ne se grippe et pour le rendre parfaitement imperméable aux gaz. A la partie inférieure du bouchon, on a ménagé une rainure verticale, que l'on peut mettre en regard d'une rainure analogue faite à la partie supérieure du col, de façon à établir la communication entre la coupe et le tube ; en tournant le bouchon, on ferme ce canal à volonté. Pour empêcher la rentrée de l'air dans le tube de réduction, on verse du mercure sur le bouchon

Fig. 1



jusqu'à 1 centimètre du bord de la coupe. De cette façon, en descendant le tube de niveau jusqu'aux positions les plus basses que le tube peut atteindre, l'air ne pénétrera pas; de même, en

Fig. 2



élevant le tube de niveau, la pression du mercure sur le bouchon empêchera l'air de sortir.

Tous les bouchons de verre du volumètre à gaz doivent être soigneusement rodés; ceux qui ne seraient pas étanches pour les gaz doivent être mis de côté.

Les trois tubes sont tenus par de fortes pinces à ressort dont le mors est garni de liège, de telle sorte que B puisse être élevé ou abaissé avec frottement, mais serrant suffisamment, afin de l'empêcher de descendre brusquement.

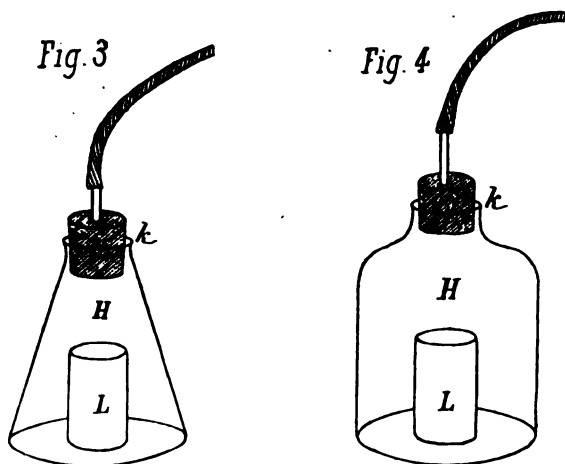
Les tubes B et C sont fixés à une pince double, de sorte qu'en déplaçant la pince, on monte et on descend les deux tubes simultanément. Le tube A est fixé par deux pinces; il n'est généralement pas nécessaire de le déplacer.

L'arrangement des tuyaux sur le support est visible dans la figure. On donne au pied du support la forme d'une cuvette afin de recueillir le mercure gaspillé. La tige du support a la forme d'une barre triangulaire de 20 millimètres de côté et 175 centimètres de haut. Sur cette tige, glisse une pince double *b* dans la douille de laquelle est placé un petit ressort qui permet de la conduire facilement. Lorsque la pince est placée sur la tige du support,

on fixe à l'extrémité de ce dernier une poulie *c*. Dans la chape de cette poulie passe un cordon métallique *d* qui est attaché d'un côté au milieu de la pince *b*, de l'autre côté à l'intérieur du tambour. Les mesures sont telles que la partie antérieure de la corde métallique est fixée verticalement entre les tubes pleins, c'est-à-dire au point de chargement maximum. Ainsi la pince *b* et les tubes pleins de mercure glisseront facilement. Sur la tige du support, la partie postérieure de la corde s'enroule sur le tambour C mu par la manivelle *f*. A l'un des côtés du tambour est fixée une roue à rochets

sur laquelle court le cliquet d'arrêt *h*; cette roue *g*, comme la manivelle *f*, peut être vissée sur le tambour. En tournant la manivelle cinq ou six fois l'on élève ou l'on abaisse la pince de toute sa hauteur. A la montée, le cliquet agit; à la descente de la pince, il est rejeté en arrière. Pour disposer le tube exactement à la hauteur voulue, on emploie une vis de tension fixée au support du tambour qui tend la corde de la quantité voulue; on peut ainsi facilement obtenir des déplacements de $\frac{1}{50}$ de centimètre cube.

Le tube A est fixé à un support portant trois tiges; sur deux de ces tiges, on fixe les appareils de décomposition.



Le poids spécifique des gaz secs étant toujours indiqué pour une hauteur barométrique de 760 millimètres et une température de 0°, les volumes gazeux trouvés dans les analyses doivent être ramenés par le calcul à ces trois conditions. On a donc à faire pour le calcul 2 lectures, l'une au baromètre, l'autre au thermomètre puis le calcul. Le tube de réduction rend ces lectures et ce calcul inutiles, car l'on ramène directement le gaz contenu dans le tube-mesureur au volume qu'il occuperait dans les conditions normales.

Pour arranger le tube de réduction, on observe, une fois pour toutes, le baromètre et le thermomètre dans la chambre même où se trouve l'appareil. On soustrait du nombre de millimètres indiqués par le baromètre : 1 millimètre en dessous de 12°, 2 millimètres de 12 à 19° et 3 millimètres de 20 à 25° comme correction de la dilatation de la colonne de mercure; il est aussi nécessaire de faire une correction pour la tension de la vapeur d'eau (celle-ci pour les températures de 12 à 25° est approximativement égale à $t - 2$, où

t désigne la température observée en degrés centigrades). Puis on calcule quel est le volume d'air qui, dans les conditions de température et de pression observées, donnerait à 0° et 760 millimètres exactement 100 centimètres cubes. On se sert de la formule

$$V = \frac{100(273 + t)760}{273(b - f)}$$
 où t désigne la température en degrés centigrades, b la hauteur barométrique observée moins la correction, et f la tension de la vapeur d'eau.

Supposons par exemple que la température soit de 18°, la hauteur barométrique de 755 millimètres; alors $b = 755 - 2 = 753$ millimètres et $f = 16$.

$$V = \frac{100(273 + 18)760}{273(753 - 16)} = 109^{\text{e}}, 9.$$

Donc 109^e,9 d'air, à 18° et 753 millimètres, réduits à 760 millimètres et 0° occuperaient un volume de 100 centimètres cubes.

On remplit maintenant les tubes A, B et C de mercure (environ 2^{kg},5); on ouvre le robinet b du tube de telle sorte que le mercure en C arrive exactement à 109^e,9. On tourne alors le bouchon f de C, on verse dans la coupe du tube de réduction un peu de mercure et on le ferme par un bouchon de caoutchouc traversé d'un tube de verre, comme le montre la figure. Ce bouchon a pour but d'empêcher le bouchon f de se soulever sous l'influence de la pression à l'intérieur du tube. Veut-on maintenant ramener à l'état normal le gaz qui se trouve dans le tube-mesureur, on tourne la manivelle pour élever B et on déplace le tube C dans sa pince, jusqu'à ce que le mercure soit au même niveau en A qu'en C et qu'il atteigne la division 100 dans le tube C. On arrive à établir le niveau beaucoup plus exactement en se servant du petit niveau à bulle d'air m assujéti sur la pince mobile b .

Il ressort de ce qui a été dit plus haut que l'on a ramené le gaz dans le tube C au volume qu'il occuperait à 0° et 760 millimètres. Comme le mercure est au même niveau en A qu'en C, il en résulte que le gaz du tube A est soumis à la même pression que celui du tube de réduction, il est donc aussi ramené au volume qu'il occuperait à 0° et 760 millimètres. Par cette disposition, nous n'avons donc plus qu'à lire le volume gazeux en A sans avoir besoin d'observer chaque fois le thermomètre et le baromètre. Pour l'établissement du tube de réduction, si l'on n'a pas de baromètre sous la main, on peut se servir de l'appareil lui-même comme baromètre. A cet effet, après avoir rempli de mercure le tube A et fermé le robinet b , on descend les tubes B et C jusqu'à ce que la distance entre le ménisque

du mercure en B et le robinet *b* soit supérieure à 760 millimètres, on maintient les tubes B et C dans leur position au moyen du cliquet *h*. On attend un court instant, afin de s'assurer que le robinet *b* ferme hermétiquement, et qu'il ne rentre pas d'air dans le vide barométrique formé à la partie supérieure de A ; puis l'on mesure la distance verticale entre les ménisques du mercure dans les tubes A et B, et l'on obtient la hauteur barométrique du lieu.

Si l'on doit mesurer des gaz humides, il est utile, avant l'installation du tube de réduction, de déposer, au moyen d'une baguette de verre, une gouttelette d'eau contre la paroi de la partie élargie

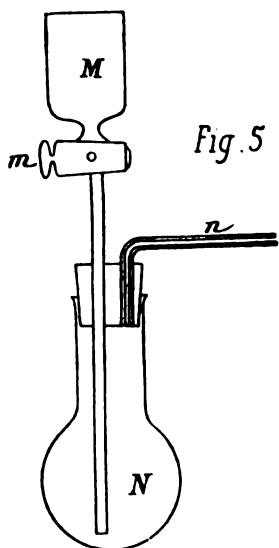


Fig. 5

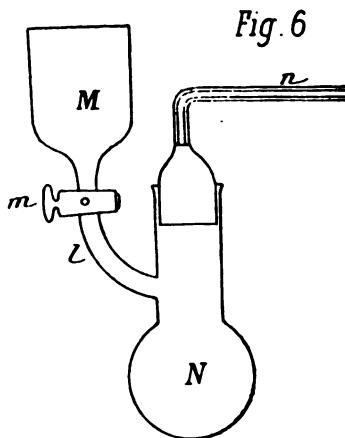


Fig. 6

de C, juste de quoi saturer le volume gazeux, mais il ne faut pas qu'il y en ait trop, et qu'elle s'écoule à la surface du mercure, ce qui entraînerait des erreurs de lecture.

Si l'on veut mesurer un gaz sec, on remplace la gouttelette d'eau par une gouttelette d'acide sulfurique concentré.

Dans plusieurs cas, l'appareil servira à mesurer tantôt un gaz humide, tantôt un gaz sec ; dans ce cas, on opère comme suit : en faisant pénétrer le gaz sec dans le tube-mesureur A, on aspire une gouttelette d'eau, afin qu'il s'humecte. On peut aussi employer un autre moyen : si le tube de réduction contient de l'air humide, et le tube-mesureur de l'air sec, par exemple à la température de 15° la tension de la vapeur d'eau est de 12^{mm}, 7. En C on fait comme précédemment affleurer le mercure à la division 100, tandis que le

ménisque du mercure en A est mis de niveau avec le trait correspondant à 98^{cc},73 (c'est-à-dire 100 — 1,27) du tube de réduction. La pression est donc dans le tube mesureur inférieure à celle du tube de réduction; nous avons moins comprimé le gaz sec que le gaz humide, et cela dans la proportion nécessaire pour tenir compte de la tension de la vapeur d'eau.

La réduction a donc été faite d'une façon normale. On opérera inversement si l'on veut mesurer un gaz humide avec un tube de réduction à air sec. Le niveau du mercure en B atteindra la division 100, tandis que le ménisque du mercure du tube A sera mis en regard d'un niveau théorique obtenu en ajoutant à 100 centimètres cubes un nombre de $\frac{1}{10}$ de centimètre cube (qui sont représentés sur le tube par une longueur de 1 millimètre) proportionnel à la tension de la vapeur d'eau correspondante. Le résultat est d'ailleurs identique si le mercure dans le tube A est mis de niveau avec le trait 100 du tube B et si le niveau du mercure dans le tube C est supérieur ou inférieur d'une quantité proportionnelle à la tension de la vapeur d'eau.

Il est maintenant facile de comprendre pourquoi la division du tube de réduction commence à 95 centimètres cubes plutôt qu'à 100, et pourquoi le tube est choisi de telle sorte que la division en centimètres cubes représente aussi exactement que possible une longueur de 1 centimètre.

Si l'on veut lire (au lieu des centimètres cubes de gaz) directement en milligrammes, on amène le mercure dans le tube de réduction à la division correspondant au poids du litre de gaz multiplié par 100. Ainsi par exemple :

| | |
|-------------------------------|-------|
| Pour l'air atmosphérique..... | 129.4 |
| Pour l'oxygène..... | 143.0 |
| Pour l'azote..... | 125.5 |
| Pour le bioxyde d'azote..... | 134.3 |

Dans ce cas, il est nécessaire que la division du tube de réduction s'étende de 90 à 150 centimètres cubes. Il est des cas où l'on ne peut atteindre la division voulue. Pour l'acide carbonique, par exemple, on ne pourra mettre de niveau avec 196,6, mais bien $\frac{196,6}{2} = 98,3$, chaque centimètre cube représente 2 milligrammes.

Ce principe (indiqué par M. Japp) peut être appliqué dans le cas où nous déterminerons directement le poids correspondant de la substance à analyser; par exemple pour le chlorure de chaux qui dégage O² pour Cl² actif, nous prendrons le tiers du poids du

litre, soit 105,6, et chaque centimètre cube d'oxygène dégagé indiquera 3 milligrammes de chlore.

Pour déterminer directement CaCO_3 correspondant au CO_2 mesuré, on pose l'équation

$$\frac{196.6 \times 100}{44 \times 4} = 117.7;$$

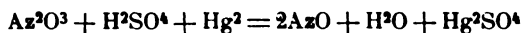
dans ce cas, chaque centimètre cube de CO_2 indiquera 4 milligrammes de gaz, le volume étant réduit à 0° et 760 millimètres comme il a été dit.

Ces modes de faire sont le plus souvent peu avantageux ; on arrive plus facilement au but en employant une quantité déterminée de substance, de façon à lire directement la teneur en pour cent.

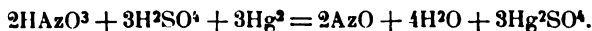
Pour ce qui concerne l'appareil de dégagement des gaz, comme ils ne sont pas les mêmes pour toutes les substances, nous renvoyons aux descriptions spéciales des déterminations.

I. Détermination des combinaisons oxygénées de l'azote.

Sous ce nom, on comprend toutes les substances qui, agitées avec de l'acide sulfurique, en présence du mercure, cèdent tout leur azote sous forme de bioxyde d'azote, tandis que le mercure se transforme en sulfate mercurieux.



ou



A cette classe de corps appartiennent tout d'abord les acides de l'azote et leurs sels (nitrates et nitrites), l'acide nitrosylsulfurique et la nitrose, puis aussi les éthers composés de l'acide azotique et de l'acide azoteux, tels que la nitrocellulose, la nitroglycérine et, surtout, la plupart des matières explosibles, la dynamite, etc.

Toutes ces substances seront décomposées dans le tube G de l'appareil de dégagement (*fig. 2*); il est formé de deux tubes F et G, communiquant par un tuyau de caoutchouc épais. Le tube G porte à la partie supérieure un entonnoir *g*, qui peut être fermé par un robinet à double voie *h*, percé obliquement. Au moyen de ce robinet, on peut à volonté fermer le tube G, ou établir la communication avec l'entonnoir *g* et le petit tube *i*. Le tout est fixé au moyen de pinces à un support.

Pour faire l'analyse, on remplit l'appareil de mercure et on élève le tube de niveau jusqu'à ce que le tube G, les deux voies du robinet et le petit tube *i* soient remplis de mercure, on ferme le

robinet et on verse la substance à analyser dans l'entonnoir *g*. En abaissant ensuite le tube de niveau et en ouvrant avec précaution le robinet *h*, le liquide passe de *g* en *G*; alors on doit fermer le robinet *h* avant que l'air *y* ait pénétré. Si la substance à analyser est solide, comme, par exemple, le salpêtre, on ajoute quelques gouttes d'eau de façon à la dissoudre; dans tous les cas l'entonnoir doit être nettoyé deux fois avec quelques centimètres cubes d'acide sulfurique concentré et pur, que l'on fera aussi passer en *G*; on ferme le robinet *h* et on sort le tube *G* de la pince où il était assujéti, puis on agite fortement quelques minutes, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement gazeux. En agitant le tube *G*, on doit faire attention à ce que le mercure contenu dans le petit tube *i* ne s'échappe pas; pour cela, on maintient l'index sur l'ouverture ou bien on ajuste un petit capuchon formé d'un petit tuyau de caoutchouc à l'extrémité libre duquel s'emboîte une petite baguette de verre.

Après le dégagement du gaz, on approche l'extrémité de *i* (*fig. 2*) de celle du tuyau *e* (*fig. 1*), et on les réunit par un petit tuyau de caoutchouc, de telle sorte que les extrémités des petits tuyaux remplis de mercure se touchent et qu'il n'y ait pas d'air à l'intérieur. On élève alors le tube de niveau *F* de l'appareil de dégagement, on abaisse *B* et *C*; puis, on ouvre avec précaution les robinets *h* et *b* à l'instant où, par suite de la pression exercée par *f*, tout gaz a passé dans le tube mesureur *A*, et où l'acide du tube *g*, traversant *i* et *e*, atteint le robinet *b*; on ferme ce dernier, puis le robinet *h*. On éloigne alors l'appareil de dégagement et l'on attend quelques instants afin de donner au gaz du tube *A* le temps de prendre la température du milieu ambiant (resp. celle du tube de réduction). Ensuite, l'on amène le niveau du mercure dans le tube de réduction jusqu'au trait 100, on le place en regard du niveau du mercure dans le tube *A* en manœuvrant les tubes comme il a été expliqué plus haut. On ramène ainsi le volume gazeux du tube *A* aux conditions normales, c'est-à-dire 0° et 760 millimètres, en tenant compte du fait que le gaz est déjà sec, puisque nous avons travaillé en présence de l'acide sulfurique concentré.

Si la substance à analyser n'est ni liquide, ni facilement soluble dans l'eau, comme c'est le cas pour la pyroxyline ou la dynamite, on tourne la difficulté de la façon suivante (*fig. 8*): sur la coupe du tube *G*, on fixe un bouchon de caoutchouc dont l'ouverture est traversée par la tige d'un petit entonnoir à col de cygne; on pèse la substance et on la place au fond de l'entonnoir *g*, on fixe le bouchon de caoutchouc, puis on verse dans l'entonnoir *k*

2 à 3 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré; une petite quantité de celui-ci reste dans la courbure du col, tandis que la plus grande partie de l'acide pénètre dans l'entonnoir où il dissout ou décompose la substance.

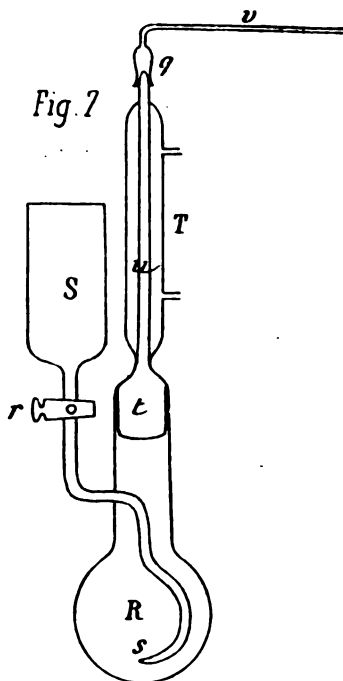
Il n'y a pas à craindre des pertes de vapeurs nitreuses, puisque l'acide fermant l'entonnoir les dissoudra, tandis que l'acide carbonique (qui se trouve souvent dans le coton-poudre) s'échappe librement (1). On aspire le liquide de *g* en *G*; l'acide du col passe dans l'entonnoir *g* et produit un premier lavage, on enlève le bouchon de caoutchouc et on lave une seconde fois. On continue ensuite l'analyse comme précédemment.

Les substances solides à analyser sont pesées sur un petit morceau de papier glacé dont on détache les dernières particules avec un petit pinceau. On peut aussi mettre la substance dans un tube à boule (*fig. 12*); on pèse le tube et la substance, on verse dans l'entonnoir la quantité approximative que l'on désire employer, on pèse à nouveau le tube; la différence entre les deux pesées donne la quantité employée. Les corps liquides sont mesurés à la pipette. Pour de petites quantités de liquide, où l'on emploie 2 ou 3 centimètres cubes, on se sert d'une petite pipette fine et exacte, divisée en 1/50 ou en 1/100 de centimètres cubes.

On calcule facilement la teneur en pour cent du corps cherché en se servant de la mesure en centimètres cubes de bioxyde d'azote.

La table suivante abrège les calculs (le bioxyde d'azote étant réduit à 0° et 760^{mm}).

Les centimètres cubes AzO indiquent :



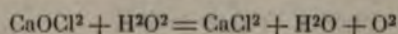
(1) Ce dispositif fut décrit par M. Lunge déjà en 1886, mais cependant J.-M. Horn crut l'avoir inventé et le décrit à nouveau (*Zeitschrift für ang. Chemie*, 1892, p. 200) et plus tard encore sous une forme très incomplète par M. E. Henry (*Bull. Soc. chim.*, 189, p. 24).

| Centimètres cubes
de AzO . | AzO
en
milligrammes. | CORRESPONDANT À : | | |
|--|-------------------------------------|--|--|---|
| | | Az^2O^3
en
milligrammes. | HAzO^3
en
milligrammes. | NaAzO^3
en
milligrammes. |
| 1..... | 1,343 | 1,701 | 2,820 | 3,805 |
| 2..... | 2,682 | 3,402 | 5,640 | 7,610 |
| 3..... | 4,029 | 5,103 | 8,460 | 11,415 |
| 4..... | 5,372 | 6,804 | 11,280 | 15,220 |
| 5..... | 6,715 | 8,506 | 14,100 | 19,025 |
| 6..... | 8,058 | 10,206 | 16,920 | 22,830 |
| 7..... | 9,401 | 11,907 | 19,740 | 26,635 |
| 8..... | 10,744 | 13,608 | 22,560 | 30,440 |
| 9..... | 12,087 | 15,309 | 25,380 | 34,245 |

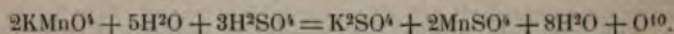
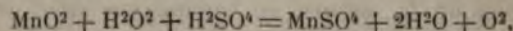
Afin de pouvoir faire la lecture, d'après la division du tube mesureur A, on emploie pour l'analyse une quantité de substance qui dégage moins de 90 centimètres cubes ou bien de 100 à 140 centimètres cubes.

II. Détermination du chlorure de chaux, du peroxyde de manganèse, du permanganate de potasse, de l'ammoniaque, de l'urée et de l'eau oxygénée.

Si l'on mélange une solution de chlorure de chaux avec de l'eau oxygénée, l'oxygène se dégage quantitativement d'après l'équation :



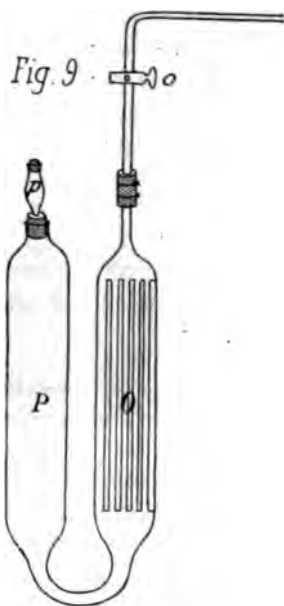
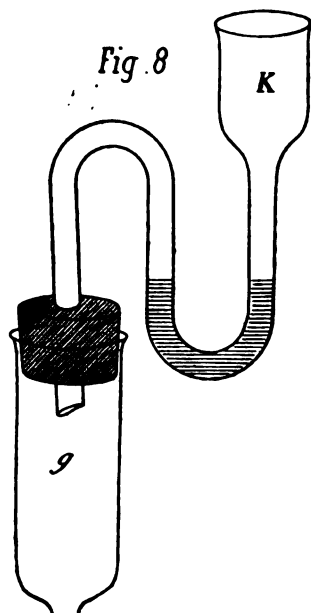
L'eau oxygénée, à laquelle on ajoute une petite quantité d'acide sulfurique, réagit de la même façon sur le peroxyde de manganèse et le permanganate potassique :



Pour décomposer la substance, on se sert d'un petit flacon spécial (*fig.* 3 et 4); celui-ci se compose d'un flacon H, d'une capacité de 80 à 100 centimètres cubes à l'intérieur duquel est soudé un tube cylindrique L de 20 à 25 centimètres cubes.

Ce flacon est fermé par un bouchon de caoutchouc, traversé d'un tube de verre auquel est assujéti un tuyau de caoutchouc de 20 à 25 centimètres cubes.

La substance à analyser, solide ou liquide, est placée dans le flacon H; on verse l'eau oxygénée dans le tube cylindrique L, on fixe le bouchon de caoutchouc sur le flacon; enfin, on assujettit l'extrémité libre du tuyau de caoutchouc sur la tubulure *e* du tube mesureur A (*fig. 1*), qui avait été préalablement rempli de mercure jusqu'au robinet, c'est-à-dire jusqu'au 0 de l'échelle. Il faut éviter de prendre le flacon dans la main, car le gaz intérieur s'échaufferait; on le saisit toujours par le goulot, entre le pouce et l'index,



Lorsque l'appareil est ainsi disposé, on sort le robinet *b* afin de laisser s'égaliser la pression et la température entre l'air du flacon et l'air ambiant. Après deux minutes, on ouvre de nouveau avec précaution le robinet *b*; le tube mesureur communiquant avec le flacon, le mercure doit rester au 0°. On abaisse alors simultanément les tubes de réduction et de niveau afin de diminuer la pression à l'intérieur du flacon; on incline ce dernier de telle sorte que l'eau oxygénée s'écoule de L dans H. On agite aussi longtemps qu'il y a un dégagement de gaz (c'est-à-dire augmentation de volume dans le tube mesureur). Au fur et à mesure que le gaz se dégage, on baisse les tubes B et C en prenant soin que le gaz du tube mesureur ne soit jamais comprimé. Le gaz dégagé

chasse un égal volume d'air, que l'on recueille dans le tube mesureur.

Lorsque le dégagement gazeux est terminé, on laisse le flacon se refroidir, et le mieux pour cela est de le placer dans de l'eau à la température de la chambre; ensuite, on amène le mercure du tube de niveau au même niveau que celui du tube mesureur A (sans s'inquiéter du tube de réduction); puis on ferme le robinet *b* et on réduit le gaz du tube mesureur à l'état normal, comme nous l'avons indiqué auparavant.

Dans l'exécution de l'analyse, on doit éviter d'agiter trop longtemps, ce qui entraînerait une erreur due à la décomposition spontanée d'une partie de l'eau oxygénée en excès. Pour cette raison, il est avantageux de ne pas employer un trop grand excès d'eau oxygénée ou de la prendre trop concentrée. La quantité d'eau oxygénée à employer se laisse facilement déterminer. On la décompose avec un excès de chlorure de chaux et on mesure le volume du gaz dégagé, l'on calcule facilement la quantité d'eau oxygénée que l'on peut employer.

Nous donnerons ici le mode d'emploi pour chaque détermination spéciale.

Chlorure de chaux. — On pèse 23^{gr},751 de chlorure de chaux et on le broie dans un mortier avec le moins d'eau possible, jusqu'à ce qu'on obtienne une bouillie fine; puis on l'étend avec de l'eau jusqu'à 500 centimètres cubes. Avant chaque essai, on agite fortement le flacon et l'on pipette immédiatement après 20 centimètres cubes de la solution trouble pour l'analyse.

Chaque centimètre cube d'oxygène mesuré et réduit indique un tiers du pour cent en poids.

Avant chaque détermination, on doit ajouter à l'eau oxygénée quelques gouttes de soude caustique, afin de la rendre alcaline, ce que l'on reconnaît à la formation de petits flocons. On évite ainsi le dégagement de l'acide carbonique du chlorure de chaux, qui serait sans cela calculé comme chlore.

Peroxyde de manganèse. — On pèse la substance et on la place dans le flacon *h*; on y ajoute un peu d'acide sulfurique dilué, puis on agite dix minutes afin de décomposer les carbonates. On remplit alors le cylindre intérieur L avec de l'eau oxygénée, on ferme le flacon et l'on continue l'opération comme il a été indiqué plus haut.

En général, au bout de cinq minutes, la décomposition du per-

oxyde de manganèse est complète; la fin de la réaction est indiquée d'abord par le mercure, dont le niveau dans le tube mesureur A ne s'abaisse plus, puis la couleur du résidu en H doit être claire, il ne doit rester aucun petit grain noir.

Le peroxyde de manganèse employé dans l'analyse doit être finement pulvérisé. Chaque centimètre cube de gaz dégagé, ramené à 0° et 760 millimètres, exprime 0^{gr},003897 de MnO^a.

Si l'on tient à lire directement le pour cent, on prend pour chaque essai 0^{gr},5945 de peroxyde de manganèse, et chaque centimètre cube d'oxygène à 0° et 760 millimètres, indique 2/3 0/0 de MnO^a, ou 0^{gr},8897, et chaque centimètre cube de O représente alors 1 0/0 de MnO^a.

Permanganate potassique. — On verse la solution de permanganate potassique additionnée d'un excès d'acide sulfurique en H, et dans le cylindre intérieur L on place l'eau oxygénée diluée de façon à obtenir 10 à 20 centimètres cubes d'eau oxygénée pour 10 à 20 centimètres cubes de permanganate. Il est très facile de déterminer la quantité d'eau oxygénée qu'il faut employer à cet effet; on pipette une quantité déterminée de permanganate et on acidule par l'acide sulfurique. On laisse ensuite couler d'une burette de l'eau oxygénée, jusqu'à décoloration, et l'on en prend un léger excès pour l'analyse. Si l'on prend trop de peroxyde d'hydrogène, surtout s'il est très concentré, on obtient facilement des résultats trop élevés par suite de la décomposition spontanée de ce dernier. Il est avantageux de prendre un grand excès d'acide sulfurique, car celui-ci retarde la décomposition de l'eau oxygénée.

Dans la fixation du titre d'une solution demi-normale de permanganate, on prend pour l'essai 20 centimètres cubes.

Chaque centimètre cube de gaz réduit à 0° et 760 millimètres, indique 0^{gr},000715 d'oxygène actif.

De cette façon, il est possible de fixer le titre d'une solution de permanganate potassique sans balances ni poids et sans liqueur normale de composition déjà connue. L'exactitude des résultats égale celle des meilleures méthodes, tandis que l'opération ne prend que quelques minutes.

Il en résulte que l'on pourra facilement déterminer la teneur en H^aO^a de l'eau oxygénée du commerce. On décompose une quantité déterminée d'eau oxygénée avec un excès de solution de permanganate (il n'est pas nécessaire d'en connaître le titre), puis l'on mesure le volume de gaz dégagé et on calcule la teneur en

H^2O^2 . Il faut observer que dans cette détermination, la moitié seulement de l'oxygène dégagé provient de H^2O^2 .

Sels ammoniacaux, urée et urine. — On emploie comme appareil de décomposition le flacon H, représenté dans les figures 3 et 4.

La substance à analyser, sel ammoniacal, urée ou urine, est placée en quantité déterminée à l'intérieur du flacon H; elle est décomposée par une solution d'hypobromite de soude, et l'azote de la substance est mis en liberté. On fait passer le gaz dans le tube mesureur A et l'on mesure son volume comme précédemment. Dans ces déterminations, le volumètre à gaz remplace avantageusement l'azotomètre de Knop.

La solution d'hypobromite est préparée en dissolvant 25 grammes de brome et 100 grammes de soude caustique dans 250 centimètres cubes d'eau. Cette solution se décomposant très facilement, il est préférable de préparer d'abord la solution de soude caustique et de n'ajouter la quantité nécessaire de brome qu'au moment de s'en servir. Le brome liquide peut être avantageusement remplacé par le bromum solidificatum du Dr A Frank (?), plus facile à manier que le brome liquide, et qui se trouve dans le commerce sous forme de bâtons.

D'après la théorie, 1 centimètre cube de gaz réduit à 0° et 760 millimètres, devrait indiquer 0^{sr},001254 de Az, ou 0^{sr},001523 de AzH^3 , ou 0^{sr},002687 d'urée. En réalité, les résultats sont différents; tout d'abord, une partie de l'azote est absorbée mécaniquement par la solution d'hypobromite; en outre, la réaction n'est pas quantitative, elle se fait seulement jusqu'à une certaine limite qui varie avec la température et avec l'état de la solution d'hypobromite de soude.

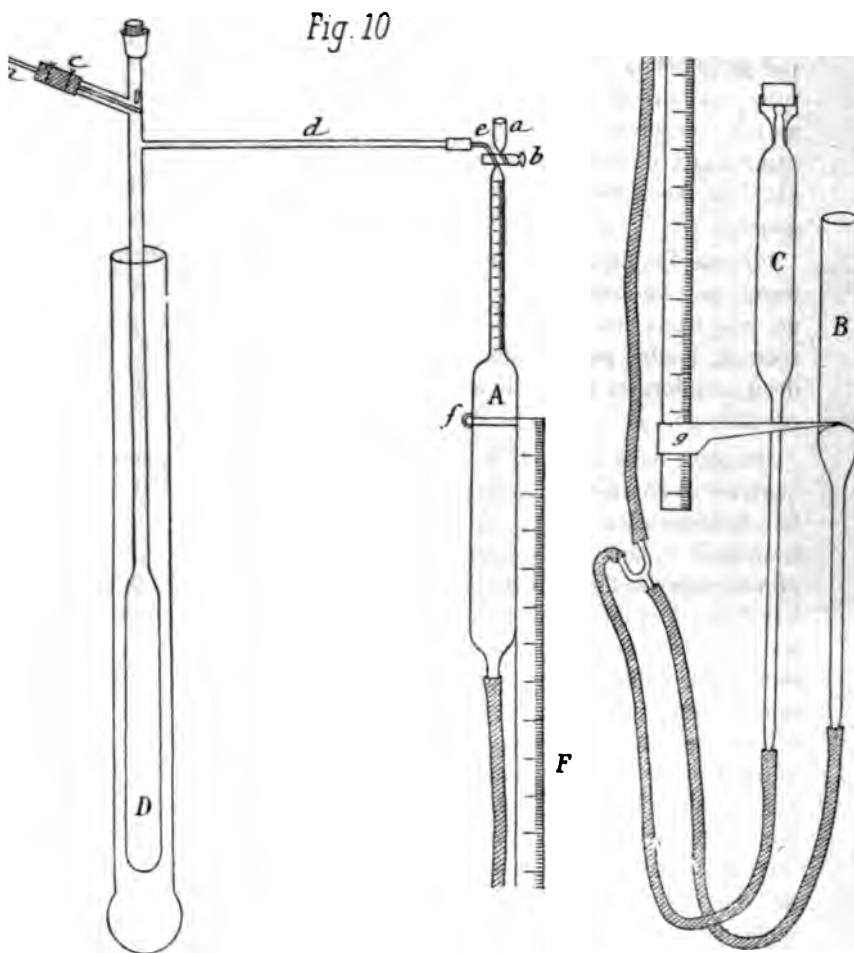
Il est alors nécessaire de faire une correction : on ajoute après chaque lecture 2 1/2 0/0 de la quantité trouvée; en d'autres termes, chaque centimètre cube de Az ramené à 0° et 760 millimètres, représente 0^{sr},001561 d'ammoniaque.

L'erreur est encore plus grande avec l'urée; en réagissant avec l'hypobromite de soude, il ne se dégage que les 91 0/0 de l'azote de l'urée, la réaction n'étant poussée que jusqu'à cette limite; chaque centimètre cube de gaz à 0° et 760 millimètres, représentera donc, non pas 0^{sr},002687, mais bien 0^{sr},002952 d'urée.

Dans l'analyse de l'urine, on ne doit pas oublier que l'azote dégagé ne provient pas seulement de l'urée, mais encore de l'acide urique et d'autres composés azotés.

Il est à peine nécessaire de faire remarquer que cette correction n'a rien à faire avec l'appareil; elle est identique pour le volumètre

à gaz et l'azotomètre de Knop, ainsi que pour tous les appareils semblables du reste.



III. — Détermination de l'acide carbonique

(d'après LUNGE et MARCHLEWSKI).

L'appareil permet la détermination de l'acide carbonique dans les substances les plus riches, comme dans les plus pauvres en acide carbonique, par exemple dans les ciments, les calcaires, les marnes, la soude et les bicarbonates.

L'appareil de décomposition est formé du petit matras N (*fig.* 5 et 6).

Dans la figure 5, l'entonnoir à robinet M est soudé au col du flacon; l'ouverture de ce dernier peut être fermée hermétiquement par un bouchon en verre creux, étiré à la partie supérieure en un tube capillaire de 35 centimètres de longueur, celui-ci sera relié au tube mesureur A (*fig.* 1) par un tuyau de caoutchouc. Il est plus avantageux d'employer le modèle représenté à la figure 5, qui est d'un maniement beaucoup plus facile et se brise moins facilement.

Comme l'indique la figure 5, le flacon N est un ballon rond, fermé par un bouchon de caoutchouc percé de deux trous; l'un de ces trous est traversé par la tige d'un petit entonnoir à robinet, l'autre par un tube de verre capillaire recourbé à angle droit; ce dernier sera relié au tube mesureur A par un tuyau de caoutchouc.

On place dans le flacon N, une quantité pesée de la substance à analyser et environ 0^{sr},08 de fil d'aluminium fin. On établit ensuite la communication entre le tube mesureur A et le flacon, en ouvrant le robinet *b*; puis l'on descend simultanément les tubes B et C, afin de vider le flacon N de l'air qui y est contenu, enfin on ferme le robinet *b* et on chasse l'air du tube-mesureur par *d*, en enlevant les tubes B et C. Cette opération est recommencée trois fois, afin de raréfier suffisamment l'air du flacon N; le tube-mesureur est ensuite rempli de mercure, puis on abaisse les tubes B et C et l'on rétablit la communication entre N et A. (Si la différence de niveau entre A et B n'est pas suffisante le mercure rentrera en N). On remplit alors la coupe M d'acide chlorhydrique dilué et pur (1 vol. d'acide chlorhydrique concentré par 3 vol. d'eau bouillie). En ouvrant le robinet *m*, on laisse l'acide s'écouler de M en N et remplir environ le tiers du flacon. Le dégagement de CO² de la substance commence aussitôt; l'aluminium développe de l'hydrogène à son tour et quand le dégagement diminue on chauffe un peu le flacon. L'hydrogène qui se dégage chasse l'acide carbonique du liquide et du flacon et l'entraîne dans le tube-mesureur. Lorsque l'aluminium est complètement dissous et que le liquide est clair, on verse en M suffisamment d'acide chlorhydrique pour remplir le flacon et le tube capillaire jusqu'au robinet *b*. On a ainsi dans le tube mesureur, l'acide carbonique total et un certain volume d'hydrogène.

Lorsque le gaz du tube A a pris la température de la chambre,

on réduit le volume gazeux à 0° et 760 millimètres puis on fait la lecture.

Fig. 11

Après avoir évacué l'air du flacon, on assujettit en *d* un tube d'Orsat *O* plein de soude caustique (1 p. NaOH et 3 p. H²O) jusqu'au robinet *O*. Ce tube d'Orsat est relié à l'appareil par un tube de verre et un épais tuyau de caoutchouc; d'un côté, en *O*, il est rempli de fins tubes de verre, qui facilitent l'absorption de l'acide carbonique, tandis qu'à son extrémité libre, il porte une petite ampoule de verre *p*, contenant une certaine quantité de chaux sodée afin d'empêcher à l'acide carbonique de l'air d'entrer dans l'appareil.

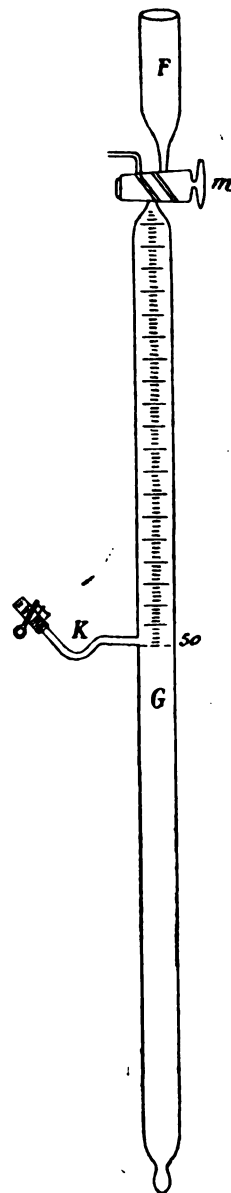
Le mélange gazeux du tube mesureur est alors chassé dans le tube d'Orsat, et l'on attend environ une minute jusqu'à ce que l'absorption soit complète; on ramène alors le gaz dans le tube mesureur en abaissant *B* et *C*. On effectue cette opération trois fois afin que l'acide carbonique soit complètement absorbé. La troisième fois, on ramène la lessive exactement au robinet *o*, on ferme le robinet *b*, puis on mesure et on réduit le volume du tube mesureur *A*.

Lorsque l'on absorbe de grandes quantités de gaz carbonique, le gaz s'échauffe : il faut attendre quelques minutes avant de faire la lecture.

La première fois on a mesuré CO² + H; la seconde lecture n'indiquant que l'hydrogène, on obtient par différence le volume d'acide carbonique dégagé.

A 0° et 760 millimètres, 1 centimètre cube de CO² pèse 0^m^{gr},1966; on calcule facilement la teneur pour cent au moyen de l'équation $X = \frac{n \times 0,1966}{g}$, où *n* représente le

nombre de centimètres cubes dégagés, et *g* la quantité de substance employée. On peut d'ailleurs s'épargner ces calculs en pesant directement une quan-



tité déterminée de substance, de telle sorte que le nombre de centimètres cubes de CO_2 indique directement la teneur pour cent.

De cette façon, les erreurs de lecture ont moins d'importance. Pour les substances pauvres en acide carbonique, on emploie une plus grande quantité que pour les substances riches :

| | Quantité à peser. | 1 centimètre cube
de CO_2
représente : |
|---|----------------------|---|
| Pour les substances riches en CO_2 ... | ^{gr} 0,1966 | 1.0 0/0 de CO_2 |
| — moins riches.... | 0,3932 | 0.5 — |
| — pauvres..... | 1,966 | 0.1 — |

Avant d'effectuer les analyses proprement dites, il est nécessaire de s'assurer si l'appareil est parfaitement étanche pour les gaz, en faisant un essai à blanc. On opère comme il est indiqué, sans employer de la substance, mais seulement le fil d'aluminium. Si l'appareil fonctionne bien, la lecture des volumes gazeux avant et après l'absorption doit être la même.

Le fil d'aluminium employé pour l'analyse est épais de 0^{mm},2; on en prend 0^{gr},08 pour chaque détermination. On pèse une première fois la quantité nécessaire, et l'on coupe des longueurs égales de fil d'aluminium. On en prépare une grande quantité à la fois, on les enroule, et l'on prend un tortillon pour chaque analyse.

Malgré le refroidissement qui s'effectue dans le tube capillaire, par suite du dégagement tumultueux de l'hydrogène, quelques gouttes d'eau pénètrent dans le tube mesureur.

Si cette quantité est très petite elle n'entraîne pas d'erreur puisque nous cherchons à connaître seulement la différence entre les deux lectures; on doit par contre éviter une plus grande quantité d'eau, car celle-ci dissoudrait un peu d'acide carbonique, les résultats obtenus seraient trop faibles.

IV. Détermination du charbon dans le fer et l'acier ainsi que dans les solutions aqueuses (d'après LUNGE et MARCHLEWSKI).

Le principe de la méthode est tout à fait semblable à celui de la détermination de l'acide carbonique. On brûle le carbone avec CrO_3 ce carbone étant séparé d'une manière ou d'une autre et l'on chasse l'acide carbonique formé en dégageant l'oxygène dans le flacon de décomposition lui-même. Ensuite on mesure le volume total, puis ce dernier est mesuré de nouveau après l'absorption de l'acide carbonique. La différence entre les deux lectures donne la quantité d'acide carbonique correspondant à celle du carbone.

L'appareil de décomposition employé est dessiné à la figure 7. R est un ballon de verre de 200 centimètres cubes; dans son col est soudé un tuyau de verre terminé, à la partie extérieure, par un robinet *r* et par un entonnoir S; ce tuyau plonge à l'intérieur jusqu'au fond du ballon et se termine par une pointe fine. Dans le goulot est placé un bouchon de verre ouvert à la partie inférieure et parfaitement rodé, dont la partie supérieure se continue en un réfrigérant F. La partie supérieure du réfrigérant est fermée par un bouchon de verre rodé *q* qui s'amincit en un tube capillaire de 35 centimètres de long et 1^{mm},5 de large. Les bouchons *r*, *t*, et *q* après qu'on les ait humectés d'un peu d'eau, doivent être parfaitement imperméables aux gaz (on ne peut naturellement pas les graisser).

Le tube capillaire *v* est réuni au tube mesureur A par un petit tube de caoutchouc épais.

La détermination s'effectue comme suit : après avoir pesé le fer à essayer on le place dans le ballon R avec une solution de sulfate de cuivre (on peut choisir pour dissoudre le fer telle méthode qu'on voudra, par exemple le décomposer avec l'ammonio-chlorure de cuivre) et on laisse réagir pendant le temps nécessaire. Pour décomposer le fer forgé par un sel de cuivre, il faut au moins une heure et pour la fonte, six heures, en agitant fréquemment.

Lorsque la décomposition est terminée, on dispose l'appareil et on relie le tube capillaire *v* avec le tube mesureur; puis l'on raréfie l'air du flacon comme il a été indiqué précédemment, mais seulement, le ballon étant plus gros, on répète l'opération quatre à cinq fois.

La solution d'acide chromique, dont la qualité sera indiquée plus tard, est versée dans l'entonnoir *s* d'où elle s'écoule dans le flacon R en ouvrant le robinet *r*. On verse ensuite de l'acide sulfurique concentré et on lave avec de l'acide sulfurique dilué. A cause du vide partiel que l'on a fait dans le ballon R, on doit ouvrir le robinet *r* avec précaution; après quoi on chauffe le ballon pendant une demi-heure avec une petite flamme d'un brûleur à gaz ou d'une lampe à alcool, de telle sorte que le contenu du ballon soit maintenu en ébullition faible. Pendant ce temps-là, on baisse peu à peu les tubes B et C, mais on évite une trop grande raréfaction dans le ballon R, afin que l'ébullition ne soit pas tumultueuse. Afin de condenser complètement la vapeur d'eau en *u*, on fait passer pendant toute l'opération, un courant d'eau froide dans le réfrigérant T. Après une demi-heure, on verse en *s* de l'eau oxygénée, qu'on laisse écouler en R en ouvrant le robinet *r* avec précaution. En

réagissant sur l'acide chromique, l'eau oxygénée dégage de l'oxygène qui chasse dans le tube mesureur la petite quantité d'acide carbonique que le ballon peut encore contenir.

On verse ensuite par *s* et *r* de l'acide sulfurique dilué en quantité suffisante pour remplir le ballon et le tube capillaire jusqu'au robinet *h* puis on ferme ce dernier.

Nous avons donc dans le tube mesureur de l'oxygène et tout le CO_2 provenant de la combustion du C. On mesure le volume qu'on réduit et après l'absorption de l'acide carbonique, on fait la deuxième lecture comme il a été indiqué en III. De la différence des volumes gazeux on détermine la teneur en carbone de l'échantillon.

La table suivante indique la proportion des substances à employer :

| TENEUR EN C. | SUBSTANCE pesée. | SOLUTION de cuivre en centimètres cubes. | SOLUTION de CrO_3 en centimètres cubes. | H^2SO_4 1.71. | H^2SO_4 1.65. | H^2SO_4 1.10. |
|---------------------|------------------|--|--|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Au-dessus de 1.5... | 0,4-0,5 | 5 | 5 | » | 110 | 20 |
| De 1.5 à 0.8..... | 1 | 10 | 10 | » | 110 | 10 |
| De 0.8 à 0.5..... | 2 | 20 | 20 | » | 115 | 5 |
| De 0.5 à 0.25..... | 3 | 30 | 30 | 80 | » | 5 |
| Au-dessous de 0.25. | 5 | 50 | 50 | 65 | » | 5 |

On emploie pour l'analyse une solution saturée de CuSO_4 et une solution d'acide chromique 1 : 1.

Il faut prévoir que les réactifs eux-mêmes peuvent contenir un peu d'acide carbonique dissous ou des traces de substances organiques.

Afin d'éviter ces causes d'erreurs, on devrait, avant l'emploi, conduire un faible courant d'air dans le liquide bouillant, et, pour une détermination exacte, faire un essai à blanc.

La quantité d'eau oxygénée à employer ne peut pas être donnée ici, car l'eau oxygénée du commerce a rarement la même teneur en H_2O_2 . Il est préférable de déterminer, avant l'essai au moyen du permanganate, combien 1 centimètre cube d'eau oxygénée développe d'oxygène, puis l'on prend pour l'analyse la quantité suffisante pour développer un peu plus de 100 centimètres cubes ; si l'on avait moins de 100 centimètres cubes d'oxygène, le niveau du mercure serait dans la boule à la seconde lecture, et l'on ne pourrait pas déterminer le volume gazeux. Si l'on remarquait avant la première lecture que le volume gazeux dans le tube

mesureur n'est pas assez considérable, on pourrait aspirer, à travers le tube d'Orsat, la quantité d'air débarrassé de CO^2 nécessaire pour compléter le volume.

Chaque centimètre cube de CO^2 gazeux à 0° et 760 millimètres correspond à $0^{\text{r}},000536$ de C. L'appareil, comme il est disposé, se prête à la détermination exacte de l'acide carbonique dissous dans l'eau, comme, par exemple, celle de l'eau de source, ou aussi à celle des solutions de Na^2CO^3 et de NaHCO^3 . La solution à analyser est placée dans le ballon R, avec un fil d'aluminium ou un fil de fer, et l'on raréfie l'air du ballon ; on verse l'acide en S et on continue l'opération comme il a été expliqué plus haut. On détermine ainsi la quantité totale d'acide carbonique. Il est à peine nécessaire de remarquer que l'appareil peut être utilisé dans tous les cas où le carbone d'une substance organique peut être oxydé par voie humide, soit par l'acide chromique, soit par tout autre moyen.

V. Détermination de la densité de vapeurs (d'après LUNGE et NEUBERG).

Cette opération se fait en reliant l'appareil de V. Meyer au volumètre à gaz. En employant le volumètre, on épargne du temps, on évite les calculs de réduction en ramenant directement le gaz à 0° et 760 millimètres ; mais son plus grand avantage est encore de pouvoir travailler aux plus basses pressions.

Le tube de V. Meyer doit être choisi aussi gros que possible et de telle sorte que le volume de l'air déplacé ne dépasse pas un tiers de son volume. Il doit être muni du petit tube de V. Meyer et Biltz (*Berl. Ber.*, t. 21, p. 2767), au moyen duquel on fait tomber la substance dans le premier ; ce dernier doit être placé au-dessus du tube abducteur des gaz.

Le tube capillaire *d* communique avec le tube mesureur A par un tuyau de caoutchouc très épais ; on le choisit suffisamment long, afin que la chaleur influe le moins possible sur le volumètre à gaz.

La détermination des densités de vapeur peut être faite par le tube mesureur ordinaire ; mais si l'on doit exécuter une série de déterminations, il est préférable d'employer le tube représenté à la figure 10. Ce dernier se compose d'un tube large à la partie inférieure et étiré à la partie supérieure. La partie rétrécie a une contenance de 15 à 16 centimètres cubes, et elle est divisée en un dixième de centimètre cube ou en degrés, chacun de ces derniers correspondant à $0^{\text{cc}},774 = 1$ milligramme d'air sec à 0° et 760 millimètres.

Le tube peut être fermé par un robinet à double voie percé obliquement ; l'un des canaux communique avec le tube capillaire, l'autre avec la coupe *a*.

Une échelle en bois, de 80 centimètres de longueur, divisée en millimètres ou en 0°,5, est fixée à la partie élargie du tube par une pince à ressort. Le zéro de la division est à la partie supérieure ; sur l'échelle *F* court un indicateur *g* mobile et retenu par un petit ressort.

Comme on l'a mentionné précédemment, le volumètre à gaz sert de baromètre ; on ferme le robinet et on baisse les tubes *B* et *C* jusqu'à ce que le vide barométrique soit formé. On mesure alors la hauteur barométrique et l'on retranche de la pression trouvée la pression à laquelle on désire travailler ; puis on place l'indicateur *g* de l'échelle *F* à la hauteur correspondante, où il reste fixé pendant toute la durée de l'essai. Si la hauteur barométrique est 750 et que l'on désire travailler à une pression de 50 millimètres, on place l'indicateur au trait 700 de l'échelle.

Pour exécuter l'opération, on place les tubes comme le montre la figure, et on relie *d* à *e* par un tube de caoutchouc. On peut, avant l'opération ou pendant que l'on chauffe, remplir le tube d'air, d'azote, d'acide carbonique ou d'un autre gaz. On raréfie l'air en *D* jusqu'à ce que l'on atteigne la pression à laquelle on désire travailler, ce que l'on reconnaît à la hauteur du mercure dans le tube mesureur. On abaisse *B* et *C*, on place le zéro de l'échelle au niveau du ménisque du mercure dans le tube *A*, et on déplace le tube de niveau jusqu'à ce que le ménisque du mercure en *B* soit à la même hauteur que l'indicateur *g* de l'échelle.

On attend quelques minutes ; si la température est constante, la raréfaction suffisante et l'appareil étanche, le mercure doit rester stationnaire. On chasse alors l'air de *A* par *a* et on établit la communication entre *D* et *A*, et on fait tomber la substance de *c* dans le tube *D*. Le mercure s'abaisse aussitôt en *A* et s'élève en *B* ; on abaisse immédiatement *B* et *C* et l'on ramène les deux ménisques du mercure en *A* et *B* au même niveau de *f* et de *g*, comme précédemment. Lorsque toute la substance est volatilisée, les niveaux restent constants si l'essai a réussi.

On ferme alors *b* et lorsque les tubes *A* et *C* sont à la même température, on mesure le volume gazeux de *A* comme auparavant.

Si le tube *A* est divisé en centimètres cubes, la densité de vapeur cherchée est $D = \frac{g}{0,001293 \cdot v}$, où *g* est le poids de la substance en grammes et *v* le volume gazeux en *A*.

Si le tube-mesureur est divisé en degrés de telle sorte que chaque degré égale $\frac{1}{1,298} = 0^{\text{cm}},774$, la densité cherchée est

$D = \frac{g}{r'}$ où g exprime le poids de la substance et r' le nombre de degrés lus en A.

Les données suivantes, concernant l'abaissement du point d'ébullition dans l'air raréfié, seront utiles dans la pratique des opérations.

| | POINT
d'ébullition
ordinaire
au-dessous
de 100°. | POINT
d'ébullition
ordinaire
de
100 à 200°. | POINT
d'ébullition
ordinaire
de
200 à 300°. | POINT
d'ébullition
au-dessus
de 300°. |
|--|--|---|---|--|
| En travaillant sous une
pression de mercure de. | millimètres.
90 50 75 | millimètres.
90 50 75 | millimètres.
90 50 75 | millimètres.
90 50 75 |
| Abaissement du point d'é-
bullition | degrés.
65 55 50 | degrés.
80 60 65 | degrés.
105 90 80 | degrés.
130 100 90 |

Il est préférable de chauffer le tube D de 20° au-dessus du point d'ébullition de la substance, à la pression où se fait la détermination.

VI. Détermination de l'azote dans l'analyse élémentaire des substances organiques.

Nous mentionnons brièvement ici l'emploi du volumètre à gaz pour la détermination de l'azote dans les analyses élémentaires de substances organiques.

Le tube-mesureur employé est représenté à la figure 11, il porte en son milieu un tube soudé K, permettant l'introduction de l'acide carbonique et de l'azote.

L'espace compris entre le robinet m et le tube K mesure 50 centimètres cubes, il est divisé en 1/10 de centimètres cubes, du tube K à la partie inférieure il mesure environ 60 centimètres cubes.

On commence par chasser l'air de G, puis on verse dans l'entonnoir F environ 50 centimètres cubes de lessive de soude.

Ensuite on exécute la combustion comme d'ordinaire, mais l'on doit veiller à ce qu'il n'y ait pas de surpression; pour cela, on abaisse suffisamment le tube de niveau. La combustion étant finie, on ferme la pince K et l'on réduit le volume gazeux à 0° et

760 millimètres comme d'ordinaire. On doit, dans cette détermination, prendre les précautions suivantes :

1° Le tube de réduction doit être humecté, non avec de l'eau, mais avec une gouttelette de la solution que l'on emploie dans le tube C.

2° Dans la mesure du volume, on doit tenir compte de la pression de la lessive de soude en G. Pour cela on place le ménisque du mercure en *c* au niveau du trait 100; ce niveau doit être plus élevé que le niveau du mercure en *g* dans la proportion indiquée par la couche de NaOH. Ainsi, en employant 50 centimètres cubes d'une lessive dont le poids spécifique est 1,36 (son poids spécifique est donc le 1/10 du poids spécifique du Hg), cette colonne équivalant à 5 centimètres de mercure. On place alors le mercure en G 5 centimètres plus bas qu'en C; on marque sur C, au moyen d'une petite bande de papier gommé, la place où doit affleurer le niveau du mercure.

Si le tube mesureur est divisé en degrés de $\frac{1}{1,254} = 0^{\text{e}},798$, chaque degré représente 1 milligramme d'azote.

CHIMIE INDUSTRIELLE.

N° 121. — La désinfection par l'électricité, étude sur le procédé Hermite; par M. A.-A. LAMBERT, ingénieur des établissements Kuhlmann, à Lille.

La désinfection des matières excrémentielles des eaux stagnantes, des eaux résiduelles des usines, voire des eaux fluviales contaminées par les fabriques, est une question d'une importance primordiale, et aussi bien l'État que les communes et les particuliers cherchent de différentes façons la solution de ce problème difficile.

En notre fin de siècle, où tout le monde interroge l'électricité pour lui arracher une foule de solutions économiques, on devait naturellement lui demander aussi si elle ne pouvait faire disparaître la mortalité occasionnée par ces foyers de microbes que sont les égouts de nos villes.

M. Hermite s'est emparé d'une idée qui préoccupe depuis long-

temps le monde de la grande industrie chimique et a cherché à l'utiliser pour la désinfection, plus ou moins directe, de toutes les eaux contenant des principes dangereux pour la santé publique : nous voulons parler de la décomposition des chlorures en leurs éléments par le courant électrique ; cette question a été l'objet d'une quantité de brevets tant en France qu'à l'étranger, et il ne semble pas qu'elle soit encore résolue d'une façon satisfaisante. M. Hermite a modifié légèrement ces méthodes d'électrolyse, et il semble, de prime abord, que, par la simplicité des manœuvres, par le bon marché des matières premières, il doive arriver à un prix de revient très bas : tout est tentant dans le procédé Hermite, mais la réalité est-elle bien conforme aux pompeuses promesses de la Société d'exploitation des brevets ? Faut-il croire aux conclusions si élogieuses de plusieurs publications industrielles ?

Déjà plusieurs personnes se sont occupées du contrôle de toutes ces promesses et affirmations ; de notre côté, nous avons cru devoir examiner sérieusement la question, aidés en cela par MM. Arsan-daux et Granier, ingénieurs des établissements Kuhlmann : ce sont les résultats de toutes ces études que je vais vous exposer.

Avant d'entreprendre la discussion du procédé au triple point de vue de la chimie, de la bactériologie et de l'électricité, je vais décrire brièvement en quoi il consiste et indiquer les points douteux à contrôler, dans l'ordre de leur importance ; après avoir examiné les résultats des divers expérimentateurs et les nôtres, nous tâcherons de voir quel est le prix de revient de la désinfection par le procédé Hermite et de le comparer avec ce qui peut être fait par d'autres systèmes.

Description du procédé Hermite. — Le procédé Hermite n'est pas, comme on le croit communément, une désinfection par l'électricité : c'est un procédé permettant de préparer des dissolutions analogues à celles d'eau de Javel ou de chlorure de chaux que l'on mélange en plus ou moins grande proportion avec les matières à désinfecter avant d'envoyer le tout à l'égout.

L'appareil consiste en une cuve en fonte galvanisée dans laquelle le liquide à électrolyser circule d'une façon continue ; les électrodes positives, fixes, sont formées par de la toile de platine ; les électrodes négatives sont des disques en zinc montés sur deux arbres animés d'un mouvement de rotation ; des balais spéciaux frottent contre ces disques pour enlever les matières qui pourraient y adhérer par le fait de l'électrolyse même. Toutes les électrodes positives sont réunies entre elles par le haut et communiquent métalliquement avec une barre en cuivre qui amène le courant ; le

pôle négatif de la dynamo est par contre en communication avec les disques en zinc par l'intermédiaire de la cuve en fonte et des arbres sur lesquels sont montés ces disques.

Comme liquide à électrolyser, M. Hermite préconise l'eau de mer ou une solution de composition équivalente : la raison en est qu'il désire obtenir un hypochlorite de magnésie dont les propriétés désinfectantes seraient plus fortes que celles des autres hypochlorites ; en réalité, M. Hermite ne dit rien sur la nature chimique du produit obtenu ; il parle seulement d'un composé oxygéné du chlore en affirmant qu'il serait de même nature que celui qui rentre dans la composition du chlorure de chaux, la magnésie prenant la place de la chaux. Or, d'après M. Jules Kolb (1), la dissolution de chlorure de chaux est formée d'hypochlorite de chaux ; par conséquent, le produit préparé par M. Hermite serait de l'hypochlorite de magnésie. Nous avons donc à examiner en premier lieu les propriétés désinfectantes de l'hypochlorite de magnésie et à déterminer si elles sont supérieures à celles des autres hypochlorites ; il sera de plus nécessaire de voir si les solutions électrolytiques ont bien les mêmes propriétés que celles d'hypochlorite de magnésie. Dans une brochure publiée par les soins de la Société française d'exploitation des procédés Hermite, nous trouvons le passage suivant :

« Selon la rapidité du passage de cette matière dans les appareils, selon l'intensité du courant, on peut à volonté : 1° ou désinfecter complètement, en détruisant la matière organique transformée en acide carbonique, les gaz odorants étant brûlés par l'oxydation ; 2° ou simplement désodoriser, en transformant seulement les gaz et en respectant la matière organique. Dans les deux cas, les microbes sont détruits. »

Ces mots s'appliquent à la désinfection par action directe, c'est-à-dire au cas où le liquide à désinfecter est introduit dans l'électrolyseur avec une quantité assez faible de chlorure de sodium. Notons en passant que ce mode d'opérer n'est possible que dans le cas des liquides ; dès qu'il y a des solides dans la matière à traiter, la chose n'est plus possible : les matières excrémentielles ne peuvent donc pas être soumises à cette opération. Nous devons retenir en tous cas l'affirmation que les microbes sont détruits : c'est un point que nous n'avons pu étudier, mais ce travail a été fait dernièrement par M. le Dr Klein, membre de la Société royale, attaché à l'hôpital Saint-Bartholomew ; nous citerons ses conclusions.

Après avoir examiné le procédé Hermite au point de vue chimique et avoir relaté les divers essais bactériologiques qui ont été

(1) *Annales de chimie et de physique*, 4^e série, t. 42, p. 266 ; 1867.

faits, nous devons naturellement étudier la partie électrique du procédé. Les indications de M. Hermite sont les suivantes : la tension aux bornes de l'électrolyseur doit être de 5 à 6 volts, le rendement étant de 1 gramme de chlore titrant par ampère-heure pour l'allure la plus favorable, soit pour la préparation des solutions contenant 0^r,5 de chlore titrant par litre ; après avoir examiné ces divers points, nous établirons le prix de revient de la désinfection par le procédé Hermite et le comparerons aux autres procédés utilisant d'autres hypochlorites.

Partie chimique. — Pour étudier les propriétés de l'hypochlorite de magnésie liquide, M. Arsandaux, ingénieur chimiste au laboratoire des manufactures de produits chimiques du Nord, à Loos, a opéré de deux façons différentes : la première fois, en faisant agir directement le chlore sur la magnésie ; la seconde, indirectement, en dissolvant du sulfate de magnésie dans du chlorure de chaux liquide.

La première méthode est fort délicate, comme nous allons le voir : il faut avant tout obtenir de l'hydrate de magnésie ; on peut réussir en précipitant le sulfate de magnésie par la soude caustique. C'est ainsi que l'on a préparé celle qui a servi aux expériences, mais il faut noter que la magnésie est très difficile à laver ; M. Blattner, sous-directeur à l'usine de Loos, la prépare en hydratant la magnésie provenant de la calcination du bicarbonate ou du carbonate de magnésie ; celle qui provient de la calcination du chlorure peut aussi s'hydrater, mais seulement sous une pression de 4 à 5 kilogrammes. La préparation de l'hypochlorite ne pouvait se faire en pratique qu'au moyen d'absorbeurs avec agitateur intérieur tournant, comme on le fait à l'usine de Salindres pour la préparation du chlorate de magnésie ; au laboratoire, on a donc dû abandonner le système par barbotement, car l'épaisseur de la bouillie de magnésie localisait l'action du chlore et entraînait une formation considérable de chlorate ; on a donc dû se contenter d'amener le chlore à la surface de la bouillie de magnésie et d'agiter le récipient pour faciliter l'absorption ; en renouvelant cette opération, on obtenait une solution de plus en plus riche. Voici d'ailleurs la marche de la chloruration d'une bouillie contenant 40 grammes de magnésie par litre :

| Degrés
chlorométriques. | Chlore
titrant par litre. | Pourcentages.
(Rapport du chlore libre
au chlore total.) |
|----------------------------|------------------------------|--|
| 2,95 | 9.43 | 90.0 |
| 5,12 | 16.35 | 88.0 |
| 6,94 | 22.10 | 87.5 |
| 7,81 | 24.90 | 86.0 |
| 9,43 | 30.00 | 85.0 |
| 11,00 | 35.00 | 82.0 |

Après avoir atteint 11 degrés chlorométriques, le liquide fut mis en observation pour se rendre compte de la stabilité de l'hypochlorite formé :

| | Degrés
chlorométriques. | Grammes
par litre. | Pourcentages. |
|----------------------------|----------------------------|-----------------------|---------------|
| Liquueur fraîche..... | 11,00 | 35,00 | 82.0 |
| — au bout de 24 heures.... | 8,62 | 27,40 | 55.0 |
| — au bout de 48 heures.... | 5,33 | 17,00 | " |
| — au bout de 72 heures.... | 3,66 | 11,65 | " |
| — au bout de 96 heures.... | 2,52 | 8,05 | 17.2 |

Ces chiffres prouvent l'instabilité très grande de l'hypochlorite de magnésie : le pourcentage diminue avec une rapidité extraordinaire, en partie à cause d'une perte de chlore et en partie à cause de la transformation de l'hypochlorite en chlorate, comme le prouvent les analyses suivantes :

| | Liquueur
au bout de 1 jour. | Liquueur
au bout de 4 jours. |
|----------------------|--------------------------------|---------------------------------|
| Chlore actif..... | 27,40 | 8,05 |
| — des chlorures..... | 16,30 | 30,80 |
| — des chlorates..... | 6,07 | 7,89 |
| Chlore total..... | 49,77 | 46,74 |

On a donc éprouvé une perte de 3^{gr},03 de chlore ; de plus 16^{gr},32 de chlore actif se sont transformés en chlorure et en chlorate. Et encore ces chiffres correspondent-ils à la meilleure des opérations exécutées, car, dès que l'on dépassait le titre de 11 degrés chlorométriques, la décomposition complète avait lieu en vingt-quatre heures.

La préparation de l'hypochlorite de magnésie par dissolution du sulfate dans le chlorure de chaux liquide permet d'obtenir un titre supérieur ; M. Arsandaux est parti d'un chlorure de chaux liquide titrant 16^{gr},1 chlorométriques, et, parmi les nombreux essais qu'il a faits, nous donnons ci-après les résultats de la meilleure opération :

| | |
|-----------------------|--------------------|
| Chlore actif..... | 11,0 ^{gr} |
| — des chlorures..... | 16,6 |
| — du chlorate..... | 0,6 |
| Chlore total..... | 61,2 |
| Pourcentage..... | 72.00 % |
| SO ³ | 4.41 |
| CaO..... | 4.48 |

L'hypochlorite mis en observation donna :

| | Degrés
chlorométriques. | Grammes
par litre. | Pourcentages. |
|-----------------------------|----------------------------|-----------------------|---------------|
| Solution fraîche | 13,88 | 44,00 | 72 |
| — au bout de 24 heures..... | 12,90 | 41,00 | " |
| — au bout de 48 heures..... | 11,36 | 36,00 | " |
| — au bout de 72 heures..... | 9,61 | 30,50 | " |
| — au bout de 96 heures..... | 9,00 | 28,53 | 58 |

L'analyse du cinquième jour donna :

| | |
|---------------------|----------------------|
| Chlore actif | 28 ^{gr} ,53 |
| — du chlorure | 18,03 |
| — du chlorate | 7,46 |
| Chlore total | 54,02 |

La perte de chlore a donc été de 7^{gr},18, et, de plus, 8^{gr},29 se sont transformés en chlorure et en chlorate.

A part la rapide décomposition de l'hypochlorite de magnésie, il faut remarquer la perte de chlore libre à l'état gazeux. Si le liquide contenant l'hypochlorite devait séjourner dans des tuyaux, il y aurait grand danger de les voir se percer en peu de temps, à moins de les faire en poterie ; mais, dans ce cas, les risques de rupture seraient très grands. Il resterait à voir si la présence de sel marin ne retarderait pas la décomposition ; pour contrôler ce point, on ajouta du sel marin dans l'hypochlorite de magnésie liquide, dans des proportions variables : de 2 à 5 0/0 ; la décomposition suivit son cours comme pour le cas où le sel marin n'existait pas.

Les hypochlorites de soude et de chaux ne sont pas aussi instables ; en effet, parallèlement aux essais ci-dessus, on mit en observation de l'eau de Javel et du chlore liquide :

| | Titre initial. | Titre
au bout de 5 jours. |
|----------------------|----------------|------------------------------|
| Eau de javel | 13° | 12°83 |
| Chlore liquide | 15 | 15 |

On ne peut attribuer l'instabilité de l'hypochlorite de magnésie à l'action d'une température élevée ; en effet, tous les essais ont été faits pendant un temps froid ; si la température s'élevait un peu, la décomposition serait encore plus rapide.

Ces essais sur des solutions d'hypochlorite de magnésie, préparé par la méthode chimique, sont très concluants et prouvent bien l'instabilité de ce composé ; mais les solutions Hermite présentent-

elles la même déféctuosité? Pour vérifier ce point, nous avons préparé au moyen de l'électrolyse une série de solutions Hermite, en partant, tantôt de l'eau de mer, tantôt de dissolutions de sel marin du commerce; mais le sel marin du commerce employé n'était naturellement pas pur et contenait 0,7 0/0 de chlorure de magnésium, de sorte que, même préparée par cette dernière méthode, la solution Hermite devait être très instable. Voici les chiffres obtenus :

Eau de mer.

Les teneurs en chlore actif sont données en grammes par litre :

| | | | |
|-------------------------------|----------|--------|---------|
| Solution fraîche..... | 1,000 | 0,477 | 0,2288 |
| — au bout de 15 heures..... | 0,858 | 0,268 | " |
| — au bout de 1 jour 1/2..... | 0,776 | 0,249 | " |
| — au bout de 2 jours 1/2..... | 0,690 | 0,192 | " |
| — au bout de 6 jours..... | 0,518 | 0,037 | traces |
| Perte..... | 48.2 0/0 | 92 0/0 | 100 0/0 |

Dissolution de sel marin.

| | | | | |
|--------------------------|--------|--------|--------|--------|
| Solution fraîche..... | 0,7314 | 0,600 | 0,4897 | 0,2289 |
| — au bout de 5 jours.... | " | 0,262 | " | " |
| — au bout de 8 jours.... | 0,2414 | " | 0,1680 | 0,0557 |
| Perte..... | 67 0/0 | 56 0/0 | 66 0/0 | 76 0/0 |

La perte de chlore est excessivement forte et semble bien prouver que le composé oxygéné contenu dans la solution Hermite est un hypochlorite de magnésie : en effet, plus la teneur en chlore est forte, plus la solution est stable; mais plus il y a de chlore, plus grande est la quantité d'hypochlorite de soude formé. Ceci explique la plus grande stabilité; les solutions préparées par l'eau de mer sont plus instables que celles qui sont préparées par le sel marin impur, ce qui est aussi très naturel.

Nous allons examiner maintenant la valeur désinfectante des solutions Hermite.

M. Kelly (1), chef de service sanitaire du West-Sussex, a fait sur le procédé Hermite un rapport remarquable que j'ai à citer à plusieurs reprises. M. Kelly a étudié la désinfection par le procédé Hermite en se servant d'une solution d'eau de mer électrolysée produite par les appareils Hermite installés à Worthing; la concentration de ces solutions accusait 0^{sr},60 de chlore au litre; 570 grammes de matières excrémentielles fraîches, soit 114 grammes

(1) C. KELLY, *Report on M. Hermite's treatment of sewage.*

de partie solide et 456 grammes de partie liquide, traités par 4,5 litres d'eau de mer électrolysée, ne furent ni décolorés ni désagréés ; le seul effet observé fut une atténuation de l'odeur de la matière et l'arrêt de la décomposition ; à 570 grammes de ce mélange on ajouta ensuite 1710 grammes de nouveau liquide électrolysé sans obtenir autre chose qu'une dilution du liquide primitif, une désodorisation partielle et une très légère décoloration ; d'ailleurs, il faut remarquer que l'addition de l'eau de mer pure aux matières excrémentielles arrête tout aussi bien la décomposition, qu'elle désodorise aussi partiellement, mais la décoloration est nulle. Même dans les proportions de 1 partie de matière pour 32 parties de solution Hermite, la présence de la matière fécale était facile à déceler, tandis que lorsque l'on employait une solution de chlorure de chaux de force égale, on obtenait de meilleurs résultats, et la décoloration était parfaite. Si, au lieu d'une solution étendue de chlorure de chaux, on employait une solution concentrée, la matière était décomposée avec un abaissement de température, le fluide était décoloré et, après repos, le mélange se partageait en une partie claire et un abondant dépôt floconneux et blanc. En remplaçant la solution concentrée par le liquide électrolysé, on obtenait seulement une dilution plus grande, mais aucune décomposition ; le fluide résultant n'était jamais clair et ne donnait aucun précipité blanc floconneux. Avec des solutions électrolysées plus faibles, les résultats étaient sensiblement les mêmes qu'avec de l'eau de mer. Les eaux sales de ménage, traitées industriellement à Worthing par le liquide électrolysé, étaient presque aussi mauvaises après le traitement qu'avant ; même, si à une eau ainsi traitée on ajoutait une nouvelle portion de liquide Hermite, on n'obtenait rien qu'une dilution sans décoloration appréciable, et ce avec des proportions de 1 à 10. Une solution concentrée de chlorure de chaux donnait des résultats analogues à ceux obtenus dans le cas de matières excrémentielles.

M. le Dr Kelly a fait aussi une série d'essais comparatifs sur l'eau de mer, la solution de chlorure de chaux et le liquide Hermite pour déterminer l'action de ces divers produits sur une foule de substances : mortier, ciment, argile, papier, cuir, caoutchouc, cuivre, fer, fer galvanisé, zinc, laiton, etc. : il résulte de ces essais que les diverses solutions n'ont aucun effet appréciable sur la majeure partie de ces substances ; seuls, le cuivre, le fer, le fer galvanisé et le laiton sont attaqués, et ce surtout par la solution de chlorure de chaux ; l'eau de mer et la solution Hermite donnent sensiblement les mêmes résultats, même au bout de plusieurs jours.

M. le Dr Dupré, de l'hôpital de Westminster, a fait diverses analyses de matière excrémentielle traitée par le liquide électrolysé : il n'a pas trouvé que l'odeur eût complètement disparu, mais, même au bout d'une semaine, il n'a pas constaté la réapparition de l'odeur excrémentielle.

De notre côté, nous avons fait divers essais sur la valeur désinfectante de l'hypochlorite de magnésie, et nous l'avons comparée à celles des autres hypochlorites. L'eau de l'Espierre, dont l'odeur repoussante est l'idéal pour une étude de désodorisation, nous a servi de point de comparaison.

Les diverses solutions employées étaient :

| | Chlore actif
par litre. |
|--|----------------------------|
| Hypochlorite de magnésie fraîchement préparé | |
| par double décomposition | 42 ^{gr} |
| Chlorure de chaux liquide | 48 |
| Eau de javel partiellement décomposée | 82 |
| Eau de javel concentrée | 162 |

On a traité deux échantillons de compositions diverses :

| | Échantillon n° 1. | Échantillon n° 2. |
|------------------------------|--------------------|--------------------|
| Résidu sec (par litre) | 3,94 ^{gr} | 5,80 ^{gr} |
| — minéral (par litre) | 2,10 | 2,90 |
| — organique (par litre) | 1,84 | 2,90 |

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau ci-dessous ; les chiffres indiquent le nombre de centimètres cubes nécessaires pour désodoriser 1 litre du liquide :

| | ÉCHANTILLON N° 1. | | ÉCHANTILLON N° 2. | |
|--|------------------------------------|---|------------------------------------|---|
| | Centimètres
cubes
par litre. | Grammes
de
chlore actif
corres-
pondants. | Centimètres
cubes
par litre. | Grammes
de
chlore actif
corres-
pondants. |
| Hypochlorite de magnésie. | 7,4 | 0,315 | 8,8 | 0,37 |
| Chlore liquide | 5,8 | 0,288 | 7,6 | 0,37 |
| Eau de javel partiellement
décomposée | 3,75 | 0,308 | 5,0 | 0,44 |
| Eau de javel pure | 2,00 | 0,320 | 2,8 | 0,45 |

Ces résultats sont assez concordants et prouvent que les divers hypochlorites agissent en raison directe du chlore actif qu'ils ren-

ferment, et qu'en particulier l'hypochlorite de magnésie n'a pas plus d'action que ses analogues.

Comme étude accessoire, M. Arsandaux a examiné quelle était la quantité de chlore nécessaire pour désodoriser les eaux de l'Espierre, préalablement traitées par le procédé de M. le professeur Buisine; les résultats obtenus prouvent que cette quantité diminue considérablement; voici d'ailleurs les chiffres :

| | ÉCHANTILLON N° 1. | | ÉCHANTILLON N° 2. | |
|--|------------------------------|---|------------------------------|---|
| | Centimètres cubes par litre. | Grammes de chlore actif correspondants. | Centimètres cubes par litre. | Grammes de chlore actif correspondants. |
| Eau de javel partiellement décomposée..... | 1,25 | 0,108 | 2,00 | 0,164 |
| Chlore liquide | 2,10 | 0,101 | 2,90 | 0,140 |

Les conclusions restent absolument les mêmes, mais il y a une grande économie de chlore (70 0/0 environ).

Nous pouvons donc terminer la partie chimique de cette étude en disant :

Les solutions préparées par le procédé Hermite ne sont pas suffisamment puissantes pour désodoriser complètement les matières excrémentielles; l'action des hypochlorites plus concentrés est de beaucoup plus énergique, mais tous n'agissent qu'en raison directe de la quantité de chlore actif qu'ils contiennent; il n'y a, par conséquent, aucun avantage à se servir d'un hypochlorite plutôt que d'un autre.

Partie bactériologique. — Ainsi que je l'ai dit plus haut, il ne m'a pas été possible de faire ou de faire faire des analyses bactériologiques; d'ailleurs, ces travaux ont été déjà faits à plusieurs reprises en France et à l'étranger, et ce sont les résultats obtenus par les divers expérimentateurs que nous allons exposer ci-dessous. Chose étrange, mais malheureusement trop fréquente, tout le monde n'est pas d'accord !

M. le Dr Alain Piton, médecin de 1^{re} classe de la marine, a été chargé d'une série d'essais par la municipalité de Brest, et voici le résumé de quelques-unes de ses conclusions :

1° L'eau électrolysée, à 1 gramme de chlore par litre, stérilise les selles liquides, à volume égal, en cinq minutes;

2° Il ne faut pas plus de cinq minutes à l'eau à 1 gramme et à 0^{gr},75, pour stériliser, à volume égal, une culture pure de bacille du choléra ou du bacille typhique ;

3° Il faut dix minutes à l'eau, à 0^{gr},5, pour stériliser un volume égal de culture pure de bacille cholérique ;

4° Il faut quinze minutes à l'eau, à 1 gramme, pour stériliser un volume égal de culture pure de « bacillus subtilis » sporulé ;

5° Un contact intime est indispensable, d'où nécessité de fosses fixes et d'appareils dilueurs des matières fécales avant de les envoyer à l'égout.

« En résumé, ajoute M. Piton, les expériences auxquelles je me suis livré me permettent de conclure que l'eau de mer électrolysée est un désodorisant parfait et un excellent antiseptique qui détruit très rapidement les microorganismes les plus résistants, à la condition expresse d'assurer un contact intime du microorganisme et de l'eau électrolysée. »

Nous pourrions faire ici une remarque qui aurait déjà pu trouver place à la fin du chapitre précédent : M. Piton trouve que la solution Hermite est un désodorisant parfait, tandis que M. Kelly est d'un avis moins favorable ; cependant les solutions dont s'est servi M. Kelly ont été préparées le 26 février 1894, sous les yeux de M. Hermite, qui se trouvait à cette époque à l'usine d'essai installée à Worthing (Sussex) ; il ne peut donc y avoir de doute sur la préparation consciencieuse des solutions ; il est probable que la divergence d'opinion de MM. Kelly et Piton provient de ce fait que l'odeur des matières excrémentielles se trouve, à un moment donné, complètement masquée par une odeur désagréable de bière, ainsi que le dit M. le Dr Dupré dans un rapport sur le même sujet.

Examinons maintenant la partie bactériologique du rapport de M. Piton ; d'après ses essais, les microbes sont parfaitement détruits en fort peu de temps. Une commission envoyée par le Conseil central d'hygiène d'Allemagne (1) a été envoyée au Havre pour étudier sur place le procédé Hermite. Cette commission termine un rapport très détaillé en disant que le résultat de ses recherches et expériences, faites d'après les indications de M. Hermite, permet de conclure que ce procédé ne produit pas une stérilisation suffisamment rapide des eaux à épurer, et que, par conséquent, il n'offre pas une garantie suffisante pour une désinfection rapide.

Ces conclusions très nettes sont confirmées par des essais faits par M. le Dr Klein, membre de la Société royale de Londres, atta-

(1) *Electrotechnische Zeitschrift*, 1894 (15.84).

ché à l'hôpital de Saint-Bartholomew. M. Klein a étudié les trois échantillons suivants :

A. Du liquide effluent de l'usine de Worthing, consistant en matières excrémentielles traitées par la solution Hermite ;

B. De l'eau de mer ;

C. De l'eau électrolysée contenant 0^{gr},72 de chlore actif par litre.

Le mélange A consistait en une partie liquide et une partie solide que l'on sépara par filtration ; des plaques de culture préparées avec la partie liquide accusèrent la présence de 800 à 1,000 microbes vivants par centimètre cube de liquide initial ; quant aux plaques préparées avec les matières solides de 50 centimètres cubes du liquide initial, elles donnèrent, au bout de quarante-huit heures, un nombre de colonies tellement grand qu'il fut impossible d'en déterminer le nombre. Les eaux d'égout ordinaires contiennent ordinairement de 3 à 10 millions de bactéries par centimètre cube ; comme les eaux de Worthing n'en contenaient plus que 800 à 1000, il en résulte que le traitement des eaux par le procédé Hermite a pour effet d'en réduire notablement le nombre ; mais il en reste encore beaucoup. Comme, parmi les espèces reconnues, il y en avait plusieurs ne sporulant pas, on ne peut dire que certaines spores très résistantes ne sont pas tuées par le procédé Hermite, mais que les bacilles sont tous détruits. Pour bien confirmer les résultats de ses premiers essais, M. Klein prépara des plaques de culture avec la partie liquide de l'échantillon : au bout de trois à quatre jours, le nombre de microbes vivants avait plus que quadruplé, et, au bout de six jours, il avait centuplé.

L'eau de mer examinée, c'est-à-dire l'échantillon B, a accusé des quantités énormes de colonies.

L'échantillon C, c'est-à-dire l'eau de mer électrolysée, n'accusa que 2 colonies dans les particules solides de 100 centimètres cubes ; quant à la partie liquide, elle était absolument stérile : les plaques témoins préparées en même temps n'indiquèrent pas trace de microbes. Il résulte de ces essais que l'eau de mer, qui contient cependant une quantité énorme de microbes vivants, est pratiquement stérilisée par le procédé Hermite, mais que les matières excrémentielles traitées par ce liquide ne sont rien moins que stérilisées, puisque, comme nous l'avons plus haut, le mélange obtenu contient encore de 800 à 1000 microbes par centimètre cube.

Pour bien déterminer si réellement la solution Hermite ne stérilise pas les cultures de bacilles qui ne produisent pas de spores, M. Klein traita divers bouillons de culture avec ce liquide ; sans

donner les détails que l'on peut retrouver dans le rapport de M. Kelly, je puis en indiquer les conclusions.

L'addition de la solution Hermite à diverses cultures de bacilles, réduit sensiblement au centième le nombre des microbes vivants ; c'est le bacille typhique (bacille d'Eberth) qui est le plus atteint, mais le vibron du choléra fournit une prolifération normale.

Ainsi donc, M. Klein, se basant sur les nombreux essais qu'il a faits, affirme que la solution Hermite ne stérilise ni instantanément, ni même au bout de vingt-quatre heures, les matières excrémentielles ou les cultures du bacillus coli, du bacille typhique ou du vibron du choléra.

Ces conclusions, très graves, qui concordent parfaitement avec celles de la commission envoyée au Havre, ne permettent pas d'admettre sans réserves le rapport de M. Piton ; peut-être les essais de Brest ont-ils été faits avec des solutions qui n'étaient pas exactement celles de M. Hermite, ou bien les matières traitées n'étaient-elles pas très dangereuses. (Voir le post-scriptum.)

Partie électrique. — Après avoir étudié successivement les questions de désinfection et de stérilisation, il nous reste à voir si le procédé Hermite est plus avantageux que la méthode de traitement des matières excrémentielles par du chlorure de chaux liquide ou de l'eau de javel partout où ces produits sont fabriqués ou du moins livrés à des prix raisonnables. C'est une question que j'ai tout particulièrement étudiée avec M. Granier, ingénieur électricien aux établissements Kuhlmann ; en effet, seuls les essais électriques peuvent donner les indications nécessaires pour l'évaluation du prix de revient.

Au point de vue de la résistance, l'eau de mer est dans des conditions meilleures qu'une simple dissolution de sel marin contenant le même nombre de grammes de NaCl par litre ; nous avons étudié ce point à diverses températures et voici les résultats obtenus :

| Température. | Solution de sel marin
à 32 grammes par litre. | Eau de mer. |
|--------------|--|----------------|
| 15°..... | 25,9 ohms-cent | 21,8 ohms-cent |
| 25..... | 21,8 — | 16,5 — |
| 35..... | 19,0 — | 14,9 — |

M. Hermite préconise aussi son procédé pour la stérilisation de l'eau impure dans les pays chauds ; il ajoute, dans ce cas, à l'eau suspecte, 0^{gr},5 de sel marin par litre et la fait passer dans l'électrolyseur ; la résistance d'une semblable solution est de 560 ohms-cent à la température de 15°.

La force électromotrice de polarisation est sensiblement la même pour l'eau de mer et pour la solution de sel marin à 32 grammes, elle varie cependant avec la température.

| | |
|------------------------|-----------|
| A 15° elle est de..... | 2,6 volts |
| A 25 — | 2,2 — |
| A 35 — | 2,0 — |

La solution de sel marin à 0^{gr},5 par litre accuse 5,56 volts de force électromotrice de polarisation.

La température normale de travail est de 15°; il en résulte qu'avec une tension de 5,5 volts aux bornes de l'électrolyseur et une distance d'électrodes de 25 millimètres, le courant ne serait que de 5 ampères par décimètre carré, chiffre bien faible et qui exige un grand capital de platine pour les électrodes positives.

Un point des plus importants à étudier était celui du rendement électrique du procédé Hermite, c'est-à-dire de la production de chlore actif par ampère-heure, théoriquement l'ampère-heure doit libérer 1^{gr},32 de chlore, c'est à ce chiffre que nous avons rapporté les productions obtenues, autrement dit ce que nous appelons rendement est le rapport de la quantité de chlore actif réellement obtenu par ampère-heure à 1,32. Nous avons essayé parallèlement l'eau de mer et la dissolution de sel marin contenant 32 grammes au litre et nous avons obtenu :

| <i>Eau de mer.</i> | | <i>Dissolution de sel marin.</i> | |
|---|------------|--|------------|
| Teneur
en chlore actif
par litre. | Rendement. | Teneur
en chlore actif
par litre | Rendement. |
| 0,2288 | 40 | 0,300 | 71 |
| 0,254 | 42 | 0,490 | 70 |
| 0,413 | 39 | 0,550 | 67 |
| 0,700 | 40 | 0,730 | 65 |
| 0,777 | 42 | 0,759 | 64 |
| 1,000 | 44 | 0,915 | 60 |
| | | 1,070 | 64 |

Lorsqu'on électrolyse de l'eau de mer, le rendement est donc de 25 0/0 plus faible que lorsqu'on électrolyse du sel marin. M. Hermite dit obtenir 1 gramme de chlore actif par ampère-heure; c'est à peu près exact lorsqu'il s'agit de la solution de sel marin, mais quand on passe à l'électrolyse de l'eau de mer, on ne peut obtenir plus de 0^{gr},55 à 0^{gr},60 de chlore actif par ampère-heure; ce résultat est loin de nous étonner, en présence de la décomposi-

tion si facile de l'hypochlorite de magnésie, un des plus instables que l'on connaisse.

Ces divers essais nous permettent maintenant de calculer le prix de revient de la désinfection par le procédé Hermite.

Supposons que nous ayons à désinfecter par le procédé Hermite une ville de 6 à 7000 habitants, c'est-à-dire une quantité de 1000 kilogrammes par jour de matières excrémentielles ; cette ville peut être située au bord de la mer, ou bien à l'intérieur ; c'est donc deux cas que nous aurons à examiner.

Nous commencerons par le premier et, après avoir établi le prix de revient, nous ajouterons les frais supplémentaires pour une ville de l'intérieur ; nous ne nous occuperons pas des eaux d'égout.

L'usine de désinfection devra consister en un bâtiment contenant une salle de machine avec pompes diverses, une salle pour les électrolyseurs, une salle avec de grands réservoirs pour l'eau électrolysée, puis une fosse dans laquelle se fera le mélange de l'eau électrolysée avec la matière à désinfecter.

Cette dernière partie de l'installation pourrait être remplacée par un réseau de tuyautages pour l'alimentation de chaque habitation, mais les frais d'installation seraient plus élevés.

M. Piton dit qu'il faut 9 litres de solution Hermite à 0^{sr},5 de chlore actif pour stériliser une selle de 150 grammes ; donc, pour 1000 kilogrammes, il faudra 60000 litres par jour, soit 30000 grammes de chlore actif ; le rendement par ampère-heure étant au maximum de 0^{sr},6 de chlore, il faudra donc 50000 ampères-heure, ou 5000 ampères pendant dix heures, avec une tension de 5,5 volts aux bornes des électrolyseurs. Un électrolyseur modèle A absorbe un courant de 1000 ampères environ, 5 électrolyseurs seraient donc nécessaires pour assurer le service. Les frais d'achat et d'installation de chaque électrolyseur s'élèvent à 6000 francs au moins, soit 30000 francs pour le tout.

Avec un voltage de 5,5 volts aux bornes de l'électrolyseur et un débit de 5000 ampères, il faut une puissance de 27500 watts, c'est-à-dire une machine de 50 chevaux indiqués, en admettant un rendement de 75 0/0 depuis le piston jusqu'aux bords des électrolyseurs (ce rendement est plutôt exagéré). Il faudrait de plus compter une dizaine de chevaux pour les diverses pompes, en tout donc environ 60 chevaux ; une semblable machine coûterait, tout installée, 15000 francs et nécessiterait l'installation d'un générateur de 20000 francs environ. Il faut compter de plus : les bacs, les pompes à eau de mer, les pompes à eau électrolysée, les pompes pour les mélanges ; nous serons au-dessous de la vérité en

estimant ce matériel à 15000 francs. L'achat d'un dynamo de 1000 ampères à 27,5 volts (en supposant 5 électrolyseurs en tension) et son installation, avec tous les instruments nécessaires, occasionneraient une dépense de 10000 francs environ. De plus, il faudra faire l'achat d'un terrain et construire les bâtiments, ce qui, d'après les prix les plus raisonnables, ajouterait quelques 30000 francs aux frais d'installation.

En résumé, ces frais s'élèveraient à :

| | |
|---------------------------|-----------|
| Electrolyseurs..... | 30000 fr. |
| Générateur..... | 20000 |
| Machine..... | 15000 |
| Bacs, pompes, etc..... | 15000 |
| Dynamo..... | 10000 |
| Terrain et bâtiments..... | 30000 |
| Total | 120000 |

L'intérêt à 5 0/0, avec amortissement en vingt ans, donne une annuité de 9600 francs, soit 26 fr. 30 par jour.

La main-d'œuvre serait représentée par :

| | |
|---|--------|
| | fr. c. |
| 1 surveillant général électricien, à 2000 fr. par an, soit par jour.. | 5 50 |
| 1 homme pour les électrolyseurs et les manœuvres diverses ... | 3 50 |
| 1 aide pour les menus travaux..... | 3 " |
| Total par jour..... | 12 " |

Ici aussi, nous réduisons le plus possible ; nous ne parlons pas du chauffeur-mécanicien dont le salaire sera compris dans les frais de force motrice. D'après l'expérience que nous avons des machines, il faut compter, pour les moteurs de 50 à 60 chevaux, une dépense de 3^e,5 par cheval-heure, quand on a le charbon à 15 francs la tonne ; ce prix monte à 5 centimes pour le charbon à 30 francs et à 6^e,5 pour le charbon à 45 francs, comme à Paris.

Admettons le charbon à 15 francs la tonne, les frais journaliers pour la force motrice s'élèveraient à :

$$60 \text{ chevaux} \times 3^e,5 \times 10 \text{ heures} = 2100 \text{ centimes ou } 21 \text{ francs.}$$

Pour être juste, il faudrait encore compter l'entretien, les réparations et l'éclairage ; dans les frais d'installation nous n'avons pas prévu de machine de secours, ce qui serait imprudent dans le calcul d'une installation réelle.

Bref, en comptant très modestement, les frais de désinfection par jour s'élèveraient à :

| | |
|--------------------------------|--------|
| | fr. c. |
| Intérêt et amortissement | 25 30 |
| Main-d'œuvre | 12 " |
| Force motrice | 21 " |
| Total | 57 30 |

Ceci, pour le cas où le charbon coûterait 15 francs la tonne ; le charbon coûtant 30 francs la tonne, le total des dépenses journalières s'élèverait à 66 fr. 30, ou atteindrait 75 fr. 30 si le charbon coûtait 45 francs.

Dans le cas où la ville serait située à l'intérieur, il faudrait ajouter encore la dépense de sel marin ; 60000 litres d'eau à 32 grammes par litre représentent une consommation de 1920 kilogrammes de sel, soit, à 8 francs la tonne, 15 fr. 40 de plus.

En résumé, nous trouvons donc pour les dépenses journalières :

| | Port de mer. | Ville
de l'intérieur. |
|--------------------------------|--------------|--------------------------|
| | fr. c. | fr. c. |
| Avec charbon à 15 francs | 57 30 | 72 70 |
| — 30 — | 66 30 | 81 70 |
| — 45 — | 75 30 | 90 70 |

Dans un travail sur le procédé Hermite (1), M. Vitoux estime à 3 fr. 60 par an et par tête d'habitant les frais de désinfection, soit donc, pour la ville supposée, de 22000 à 25000 francs par an, ou 60 à 70 francs par jour ; ces prix concordent fort bien avec ceux que nous avons déduits pour une ville maritime ; nous les croyons pourtant trop faibles et de beaucoup.

Nous trouvons qu'une ville qui désirerait désodoriser et stériliser les matières excrémentielles aurait plus d'avantages à se servir d'un hypochlorite ordinaire, l'eau de javel, par exemple. On peut se procurer ce produit en France au prix de 20 francs les 100 kilogrammes environ, au titre de 50 degrés chlorométriques, c'est-à-dire à la teneur de 15^{kg},9 de chlore actif par 100 kilogrammes ; on aurait donc les 30 kilogrammes de chlore actif nécessaires dans 190 kilogrammes d'eau de javel, c'est-à-dire pour 38 francs environ. Avant de vidanger les fosses d'aisance, on ajouterait la quantité d'eau de Javel nécessaire, de sorte que l'on éviterait tous les frais d'usine et, de plus, on n'étendrait pas les matières excrémentielles, ce qui leur fait perdre de la valeur.

(1) L'Électricien, mars 1894.

Ajouter à cela que la stérilisation et la désodorisation par le procédé Hermite ne semblent pas parfaites, tandis que l'action des hypochlorites concentrés est efficace et immédiate.

P. S. — Je viens d'avoir connaissance des essais faits au laboratoire bactériologique de l'hôpital maritime de Lorient par M. du Bois Saint-Sévrin, médecin de 1^{re} classe, et M. Auché, pharmacien de 2^e classe (1), sur des solutions Hermite, de diverses teneurs en chlore actif; ces expérimentateurs n'ont étudié que des selles typhiques ou des cultures pures de bacille typhique; M. Klein (p. 10) a déjà constaté que c'est le moins résistant des microbes. Pour obtenir une stérilisation complète, il a fallu noyer une selle de 100 grammes dans 10 litres d'eau à 0^{sr},5 de chlore, agiter d'une façon continue pendant une heure au moins; un temps d'action moindre ou une quantité moins grande de la solution ne produit pas une stérilisation satisfaisante. Cette énorme quantité de liquide désinfectant rendra toute matière fécale inutilisable.

Les résultats de Lorient confirment les essais de M. Klein, mais sont en contradiction avec ceux du docteur Piton qui affirme qu'en cinq minutes une selle typhique est stérilisée par un volume égal de solution à 0^{sr},75.

Les essais de Lorient n'infirmant donc pas nos conclusions.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Composition et chaleur de formation de l'hydrate de protoxyde d'azote; VILLARD (*C. R.*, t. 18, p. 646). — L'auteur a repris l'étude de ce composé découvert par lui (*Bull.* (3), t. 4, p. 38).

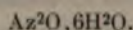
On prépare l'hydrate dans un tube en cristal épais, de 8 à 10 millimètres de diamètre intérieur, scellé, contenant un poids d'eau connu, du protoxyde liquéfié et du mercure pour permettre d'agiter. Après un séjour suffisant dans la glace, le tube est refroidi au-dessous de 0° et ouvert. Le gaz non combiné se dégage, mais dans ces conditions l'hydrate ne se décompose pas d'une façon sensible. Il suffit alors de réchauffer l'appareil pour que la décomposition se

(1) *Archives de médecine navale et coloniale*, n° 5, mai 1894.

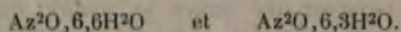
produise; le gaz obtenu est mesuré, et son poids est calculé au moyen de la densité admise pour le protoxyde d'azote.

Cette expérience constitue en même temps une véritable préparation de gaz très pur, l'eau employée dégageant ainsi plus de 200 fois son volume de protoxyde d'azote.

Des analyses, il ressort pour formule probable :



Une autre série d'expériences faites dans un tube gradué et disposé de façon à pouvoir mesurer le protoxyde d'azote liquide avant la formation de l'hydrate et le volume du protoxyde gazeux restant une fois la réaction terminée, a donné des nombres correspondant aux formules :



L'étude thermo-chimique a été faite au moyen du calorimètre de Bunsen.

On a trouvé pour chaleur de formation 77,8 en petites calories et pour 1 gramme d'eau, nombre très voisin de la chaleur de fusion de la glace, et pour chaleur de dissolution 6,2 en grandes calories, rapportées à un molécule Az^2O en grammes.

Comme contrôle, on a fait dissocier l'hydrate; la perte de chaleur devait correspondre à la somme des chaleurs de formation et de dissolution. C'est ce qui s'est produit en réalité.

Les cristaux d'hydrate semblent appartenir au premier système.

P. A.

Action de l'azote, du protoxyde et du bioxyde d'azote sur les ammoniums alcalins; A. JOANNIS (*C. R.*, t. 118, p. 713). — L'ammonium alcalin était préparé dans l'appareil même. Les gaz que l'on faisait agir étaient contenus dans un gazomètre à mercure, et leur volume était évalué avec une grande précision par des pesées de mercure.

Voici les résultats obtenus :

Azote. — L'azote ne décompose pas les ammoniums alcalins.

Protoxyde d'azote. — L'action du protoxyde d'azote sur le sodammonium et le potassammonium est complexe. Si l'on fait arriver le protoxyde sur l'ammonium alcalin et si l'on a soin d'arrêter l'arrivée du gaz dès que l'ammonium est décoloré, on constate : 1° que le volume d'azote dégagé est sensiblement égal au volume de protoxyde d'azote employé (quoique toujours un peu moindre); 2° que pour 1 molécule de sodammonium $\text{Az}^2\text{H}^2\text{Na}^2$ ou

de potassammonium, il disparaît un peu plus de 1 molécule de protoxyde d'azote (de 1,14 à 1,17); qu'il y a toujours de l'ammoniac fixé en même temps sur la matière (de 0^{mol},85 à 0^{mol},95 pour 1 d'ammonium alcalin); 4° la matière obtenue se dissout dans l'eau sans dégagement d'aucun gaz; 5° cette dissolution donne avec l'azotate d'argent un précipité blanc qui, une fois lavé et séché dans le vide, détone avec la plus grande violence quand on le chauffe rapidement: 0^{mol},85 de ce corps, placé au fond d'un tube à essai, le perce sans le briser.

L'analyse de ce composé montre que c'est l'azoture d'argent Az^3Ag correspondant à l'acide azothydrique.

L'azoture de potassium Az^3K , qui est contenu dans la matière et qui donne avec l'azotate d'argent ce précipité d'azoture, s'y trouve en quantités un peu variables d'une expérience à l'autre et toujours assez faibles (1 molécule pour 7 à 8 molécules d'ammonium alcalin en moyenne). La formation de ce corps est due à une réaction secondaire.

La réaction principale est représentée par la formule



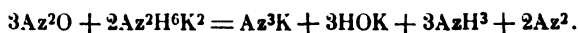
L'augmentation de poids du métal alcalin, l'alcalinité de la solution obtenue en dissolvant le corps dans l'eau, la quantité d'ammoniaque contenue dans cette solution, concordent assez bien avec cette formule, surtout quand on a eu soin d'éviter un excès de protoxyde d'azote.

Si, au contraire, une fois la décoloration de l'ammonium alcalin obtenue, on continue de faire arriver du protoxyde d'azote, on trouve que ce gaz disparaît sans donner naissance à de l'azote. Il réagit alors sur l'amidure formé, en donnant la réaction



C'est cette réaction secondaire du protoxyde d'azote sur l'amidure formé, que l'on ne peut éviter entièrement dans la première phase de l'opération, qui donne naissance aux petites quantités d'azoture Az^3K que l'on obtient.

Aussi, lorsqu'on fait agir un excès de protoxyde d'azote sur l'ammonium alcalin, on obtient un mélange d'azoture et d'hydrate, suivant la formule



Il en est de même avec le sodammonium.

On peut donc obtenir à basse température les azotures alcalins

dérivant de l'acide azothydrique, par l'action du protoxyde d'azote sur les amidures correspondants.

Ces deux réactions du protoxyde d'azote sur les ammoniums alcalins et sur les amidures sont peut-être les seules où le protoxyde d'azote agit à une température inférieure à celle de sa décomposition et se comporte autrement qu'un mélange d'azote et d'oxygène.

Action du bioxyde d'azote. — Le bioxyde d'azote est absorbé par le sodammonium ou le potassammonium dissous dans le gaz ammoniac liquéfié; pendant cette action, la couleur de l'ammonium alcalin disparaît peu à peu, et il se forme une matière d'un blanc légèrement rosé; cette masse a une apparence gélatineuse tant qu'elle baigne dans l'ammoniac liquide; lorsque celui-ci est évaporé, elle se présente sous forme de poudre amorphe. Il se forme les hypoazotites $AzNaO$ et $AzKO$. Ces matières, traitées par l'eau, se dissolvent sans dégagement de gaz. La dissolution aqueuse donne avec l'azotate d'argent un précipité jaune d'hypoazotite d'argent.

P. A.

Sur les hypophosphates de thallium; A. JOLY (C. R., t. 118 p. 649). — *Hypophosphate dithalleux.* — Ce sel s'obtient en neutralisant *exactement* l'acide hypophosphorique par le carbonate de thallium en présence du *méthyl-orange*, ou encore par double décomposition entre le sulfate de thallium dissous dans l'eau bouillante et l'hypophosphate monobarytique. Le sel est beaucoup moins soluble à froid qu'à chaud et sa dissolution convenablement concentrée dépose, par un refroidissement lent, des cristaux incolores et transparents, très réfringents; ce sont des prismes clinorhombiques. Les cristaux sont anhydres et leur composition est celle d'un hypophosphate dithalleux $P^2O^6H^2Tl^2$.

Un peu au-dessous de 200° , le sel fond brusquement sans dégagement de gaz; repris par l'eau, il contient alors un produit réduisant le nitrate d'argent, c'est-à-dire un phosphite; si l'on élève la température au-dessus de 200° , on observe un dégagement d'hydrogène phosphoré. La décomposition de l'hypophosphate dithalleux est analogue en somme à celle que l'on observe avec les sels alcalins.

Hypophosphate tétrathalleux. — L'hypophosphate $P^2O^6Tl^4$ est à peine soluble dans l'eau froide. Lorsqu'on mélange deux dissolutions bouillantes de sulfate de thallium et d'hypophosphate disodique en proportions calculées, ce sel se dépose par le refroidissement de la liqueur, en petites aiguilles très fines, soyeuses,

incolores. Le sel est purifié par des lavages à l'eau froide et une cristallisation dans l'eau bouillante.

Les cristaux sont anhydres et correspondent exactement à la formule $P^2O^6Ti^4$.

Chauffé vers 250° , le sel se liquéfie brusquement avec dégagement de chaleur, sans éprouver de perte. La masse fondue est noire; elle contient alors des globules de thallium métallique fondu en suspension dans un métaphosphate :



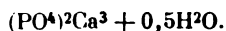
Si le sel a été débarrassé de toute trace d'humidité et s'il est libre de tout mélange avec le sel dithalleux, aucun gaz ne se dégage et l'on ne perçoit pas l'odeur d'hydrogène phosphoré; la transformation s'effectue d'ailleurs sans changement de poids et elle est analogue à celle que l'on observe avec le sel d'argent.

L'hypophosphate tétrathalleux éprouve, sous l'action de la lumière solaire directe, une modification singulière; il devient bleu-indigo comme si la même transformation que ce sel éprouve par la chaleur s'effectuait dans ces conditions. Sa transformation n'est toutefois que superficielle.

P. A.

Action de l'eau sur le phosphate bicalcique; A. JOLY et E. SOREL (*C. R.*, 1894, t. 118, p. 738). — Si on projette dans l'eau bouillante les cristaux du phosphate bicalcique $(PhO^4)^2H^2Ca^2 + 4H^2O$, ces cristaux se dévitrifient rapidement, et la liqueur, *acide* au tournesol, *neutre* au méthyl-orange, contient un phosphate monométallique. Si on isole le dépôt, alors que, à l'examen microscopique, toute trace de cristallisation a disparu, l'analyse montre qu'il est formé d'un sel tricalcique à peu près pur; on obtient un produit *amorphe* dont la composition est celle d'un phosphate tricalcique en renouvelant deux ou trois fois l'action de l'eau bouillante.

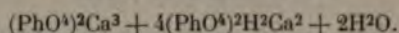
Phosphate bicalcique hydraté, 10 grammes par litre d'eau : rapport de la chaux à l'acide phosphorique du produit *amorphe* de la transformation, au bout de quelques minutes d'ébullition : 2,86; au bout d'une heure et demie (produit en partie *cristallin*) : 2,50; l'eau est renouvelée trois fois, et le même rapport devient successivement 2,57-2,87-3,00. Le produit final est amorphe; séché à la température ordinaire, au-dessus de l'acide sulfurique, sa composition est



Si l'on maintient l'ébullition, la masse d'eau réagissante restant

constante, alors que la transformation du sel bicalcique cristallisé en une matière amorphe a été constatée, une seconde réaction a lieu entre la liqueur et le précipité; on voit apparaître de petits cristaux à l'examen microscopique. Très lente, si les poids du phosphate bicalcique sont inférieurs à 10 0/0 d'eau, la transformation s'accélère pour des poids de sel compris entre 10 et 50 0/00; dans tous les cas, elle paraît complète au bout de trois heures.

Pour 12^{gr},5 et 15 grammes par litre, la cristallisation est totale et semble caractériser un phosphate intermédiaire



Pour des concentrations plus élevées, les cristaux de cette substance sont mélangés de cristaux de phosphate bicalcique anhydre.

La transformation du phosphate bicalcique hydraté en bicalcique anhydre est donc due à une réaction s'effectuant en deux phases, avec formation intermédiaire de sel tricalcique amorphe. La transformation intégrale n'est pas toujours possible; elle n'est complète qu'en milieu acide.

De même, pour obtenir le phosphate bicalcique hydraté pur, il est nécessaire d'opérer dans un milieu acide. La formation de ce sel par double décomposition entre le chlorure de calcium et le phosphate bisodique s'effectue en deux temps; on a tout d'abord un phosphate tricalcique gélatineux et une liqueur acide au tournesol et au méthyl-orange; puis, par réaction chimique entre le corps solide et le contenu de la liqueur, le phosphate tricalcique se change en bicalcique cristallisé d'autant plus rapidement que les liqueurs sont plus concentrées; la transformation n'est d'ailleurs complète, pratiquement, que si l'on augmente l'acidité du milieu par une addition d'acide phosphorique.

P. A.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 22 JUIN 1894.

Présidence de M. ENGEL, vice-président.

Sont nommés membres résidents :

M. G. FERMÉ, 9, cité Trévisé, Paris;

M. MIDY, pharmacien de 1^{re} classe, 113, faubourg Saint-Honoré, Paris.

Sont proposés pour être membres résidents :

M. Gaston AUDISTÈRE, pharmacien de 1^{re} classe, 20, rue de Rivoli, Paris, présenté par MM. LEXTREIT et BÉHAL;

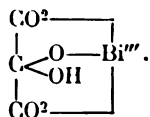
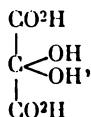
M. GEORGES, élève de l'École de physique et de chimie, 38, rue Vital, Paris, présenté par MM. HANRIOT et BÉHAL.

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. BRISSONNET, pharmacien de 1^{re} classe, professeur suppléant à l'École de médecine de Tours, présenté par MM. FRIEDEL et BÉHAL;

M. Van ROMBURGH, directeur du laboratoire de chimie de l'État, à Fji-Keu-Meuh, près de Buitenzong (île de Java), présenté par MM. GRIMAUX et FRIEDEL.

M. CAUSSE décrit d'abord la préparation du mésoxalate de bismuth obtenu par l'action du nitrate neutre de bismuth sur la glycérine; il décrit les propriétés de ce sel, établit sa composition qui serait, si l'on admet pour l'acide mésoxalique la formule :

M. Causse a isolé l'acide mésoxalique par l'action du gaz H^sS sur

le mésoxalate de bismuth. Il décrit les propriétés de l'acide mésoxalique, puis quelques nouveaux sels, tels que le mésoxalate acide de potassium et le mésoxalate double d'antimoine et de potassium.

M. A. BROCHET a étudié l'action du chlore à froid sur l'alcool isobutylique; il a obtenu ainsi l'oxyde d'isobutyle dichloré dissymétrique $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{CCl} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{H}^0$ lequel, traité par l'eau et les alcalis, se décompose en aldéhyde chlorisobutyrique $\alpha(\text{CH}_3)_2\text{CCl} \cdot \text{COH}$ et en isobutyral diisobutylique chloré $(\text{CH}_3)_2\text{CCl} \cdot \text{CH}(\text{OC} \cdot \text{H}^0)_2$ dont la constitution a été établie par l'action de l'anhydride acétique en tube scellé et par l'uréthane. L'auteur continue l'action du chlore dans certains cas particuliers sur cet alcool isobutylique et sur quelques-uns de ses homologues de la série grasse.

M. SIMON indique les pouvoirs rotatoires des pyruvate et lactate d'amyle et montre que la substitution du groupe CO au groupe CHOH dans un radical intervenant dans un corps actif, produit une variation quantitative du pouvoir rotatoire hors de proportion avec celle que prévoit la théorie de M. GUYE.

Les corps du groupe des sucres présentent souvent des anomalies de ce genre, et dans ce groupe l'influence du type de la fonction de la molécule se révèle d'une manière très nette.

Il lui semble que la notion de poids n'est pas suffisante à expliquer la valeur quantitative du pouvoir rotatoire et il craint que l'exclusion des autres qualités, et en particulier des qualités fonctionnelles de la molécule ne rende stériles les efforts faits par M. GUYE et ses élèves, pour avoir une vue d'ensemble sur les grandeurs quantitatives du pouvoir rotatoire des corps de fonction différente.

M. G. BERTRAND a étudié le latex de l'arbre à laque du Tonkin. Ce latex, produit par un arbre du genre *Rhus* (anacardiacees), se transforme très rapidement à l'air en une substance noire, insoluble dans les dissolvants usuels; aussi l'emploie-t-on pour laquer les meubles.

L'alcool empêche cette transformation; en outre, il permet de séparer du latex: 1° un précipité chimiquement identique aux gommes, qui renferme une diastase nouvelle, la *laccase*; 2° un liquide oléagineux, rubéfiant, le *laccol*, se rapprochant, par ses réactions, de certains phénols polyatomiques.

La laccase ne détermine aucun des dédoublements dus aux diastases déjà connues; mais, sous son influence, tous les poly-

phénols essayés absorbent rapidement l'oxygène de l'air, même en milieu acide, et fournissent des dérivés quinoniques colorés, souvent peu solubles ou insolubles. C'est ainsi que l'hydroquinone se transforme presque entièrement en quinhydrone, le pyrogallol en purpurogalline, etc.

C'est par une réaction analogue que le laccol donne ce corps noir, insoluble, qui caractérise la vraie laque.

La laccase n'existe pas que dans le latex de l'arbre à laque ; il y en a de petites quantités dans les gommés arabiques et du Sénégal ; on n'en a pas trouvé dans celle du cerisier.

M. DESGREZ a réalisé la synthèse du nitrile benzoïque en faisant passer un courant de cyanogène dans le benzène en présence du chlorure d'aluminium. La réaction commence à froid, mais elle a surtout lieu vers 80°. Un grand excès de carbure est favorable au rendement ; celui-ci atteint 20 0/0 environ du chiffre indiqué par la théorie et n'est pas amélioré lorsqu'on opère sous une pression de quelques centimètres de mercure. Si la quantité de benzène est relativement faible, les produits de la réaction offrent une odeur très nette de carbylamine.

M. Desgrez se propose d'étudier cette réaction en détail et de l'appliquer aux homologues du benzène et au nitrile benzoïque lui-même.

M. Et. BARRAL a entrepris des recherches sur la surchloruration du phénol, en vue d'obtenir des octochlorophénols et de préparer l'hexachlorophénol β , fondant à 46°, dans le but d'élucider ces cas d'isomérisation.

Comme suite à la note qu'il a présentée sur la préparation de l'hexachlorophénol α , il a constaté qu'en faisant passer, à 100°, du chlore dans une solution d'acide chlorhydrique additionnée de trichlorure d'antimoine et contenant en suspension du pentachlorophénol, il se forme de l'hexachlorophénol α , du chloranile et une matière huileuse jaune.

Dans une prochaine communication, M. Barral donnera les résultats qu'il a obtenus en faisant agir le chlore sur quelques phénols chlorés en présence d'autres réactifs ; dans plusieurs circonstances, il s'est formé de l'hexachlorophénol ou des mélanges d'octochlorophénol.

M. MAUMENÉ. M. Verneuil reproduisant comme une objection à la loi générale la composition de l'eau dans le rapport 1 à 8, déclare s'être expliqué tant de fois sur les rapports très complexes des

composés binaires entre les corps simples et leurs exceptions *apparentes* à la loi générale, qu'il est vraiment superflu de reproduire ses explications.

Le rapport 1 à 8 est très peu différent de 1 à 8,1429 ou 7/57, et ce rapport classique 1 à 8 n'est pas encore assez rigoureusement établi pour en faire une objection décisive, comme le voudrait M. Verneuil. On a :

| | | |
|----|--------------|-------|
| | 228/28..... | 7,828 |
| | 455/57..... | 7,983 |
| et | 911/113..... | 8,064 |

Ce dernier diffère assez peu de 8,000 pour pouvoir satisfaire les meilleurs esprits. On peut ajouter :

| | |
|---------------|-------|
| 1821/227..... | 8,022 |
|---------------|-------|

et nous sommes au point où la différence $\frac{22}{8022}$ ne dépasse pas les limites des erreurs d'expérience.

Le rapport fût-il d'ailleurs encore plus complexe, il n'en serait pas moins dérivé des poids égaux, ce qui suffit.

Le jour où nous connaîtrons les vrais poids d'équivalents (ou d'atomes) et la raison de leurs rapports, cette complexité *apparente* disparaîtra.

M. BÉHAL présente deux notes de M. Sabatier : l'une sur une réaction très sensible des composés cuivriques, et l'autre sur le bromure cuivrique hydraté, bromhydrate, sels doubles.

La bibliothèque a reçu le Bulletin du *College of agriculture*, de l'*Imperial university* de Tokio (Japon).

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 122. — Sur le bromure cuivrique : hydrate, solutions, bromhydrate, sels doubles; par Paul SABATIER.

I. *Bromure anhydre*. — Les solutions aqueuses étendues, bleu pâle, de bromure cuivrique, évaporées lentement à froid, prennent peu à peu une teinte vert émeraude assez intense qui fonce de

plus en plus et devient rouge brun, semblable à celle de la teinture d'iode : puis il se dépose des cristaux noirs volumineux de bromure anhydre CuBr^2 .

| | Trouvé. | Calculé. |
|-----------------|---------|----------|
| Brome 0/0 | 71.40 | 71.70 |

Ces cristaux, très déliquescents, paraissent être des prismes clinorhombiques, présentant les faces : $p\ h^1\ g^1\ a^1$ ($p : h^1$ voisin de 55° , $a^1 : h^1$ voisin de 110°).

J'ai trouvé pour leur chaleur de dissolution dans l'eau à 12° :

$$\text{Pour } \text{CuBr}^2 = 223^{\text{cal}},4 \dots \dots \dots + 7^{\text{cal}},9$$

Thomsen avait trouvé $8^{\text{cal}},2$.

Le sel anhydre, chauffé doucement à l'air, fond en un liquide noir qui dégage environ la moitié de son brome et laisse du bromure cuivreux insoluble, mêlé d'un peu d'oxybromure cuivrique vert. Cette dissociation commence déjà, lorsqu'on évapore à l'ébullition les dissolutions brunes, il se dépose des cristaux noirs de bromure cuivrique, mais il y a en même temps émission de vapeurs de brome et la liqueur contient un peu de bromure cuivreux précipitable par la dilution.

II. *Bromure hydraté*. — En hiver, les solutions brunes abandonnent parfois à l'évaporation spontanée des cristaux vert bouteille, qu'on obtient à coup sûr dans tous les cas en présence de cristaux semblables semés dans la liqueur. Ce sont de longues aiguilles brillantes, qui affectent la forme d'un prisme clinorhombique non modifié : les mesures goniométriques, rendues peu précises par la déliquescence et la friabilité des cristaux m'ont donné :

$$m : m = 115^\circ,$$

$$m : p = 75^\circ.$$

L'analyse conduit à la formule $\text{CuBr}^2.4\text{H}^2\text{O}$ (1).

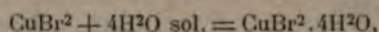
| | Trouvé. | Calculé. |
|--------------|---------|----------|
| Cuivre | 22.60 | 21.40 |
| Brome | 53.80 | 54.20 |

Ce sel se dissout dans l'eau avec un effet thermique très faible c'est, d'après mes mesures, à $7^\circ,5$:

$$\text{Pour } \text{CuBr}^2.4\text{H}^2\text{O} = 295^{\text{cal}},4 \dots \dots \dots - 1^{\text{cal}},5$$

(1) Lœvig leur avait assigné la formule $\text{CuBr}^2,5\text{H}^2\text{O}$.

On déduit aisément des données qui précèdent, la chaleur d'hydratation du bromure anhydre (rapportée à l'état solide) :



dégage $+ 3^{\text{cal}}.7$, c'est-à-dire moins de 1 calorie par molécule d'eau fixée.

Or, j'ai montré antérieurement que, pour les divers chlorures métalliques hydratés, les molécules d'eau, fixées avec une chaleur inférieure à 2 calories (par molécule rapportée à l'état solide), se dégagent à froid par efflorescence dans un milieu maintenu sec (1). Il en est de même ici : maintenus sous cloche, au-dessus d'acide sulfurique concentré, les cristaux verts se transforment rapidement en bromure noir anhydre. Laissés à l'air, tantôt ils tombent en déliquescence, si l'état hygrométrique est élevé; tantôt ils se déshydratent, si sa valeur est faible.

La déshydratation peut même avoir lieu dans les dissolutions : les solutions vertes chauffées deviennent aussitôt temporairement brunes.

III. *Solutions de bromure cuivrique.* — Les solutions de bromure cuivrique présentent des variations remarquables de couleur selon les conditions. J'ai fait récemment une étude physique approfondie de leurs spectres d'absorption et mesuré les coefficients de transmission des diverses radiations lumineuses (2).

1° Les solutions aqueuses très étendues (par exemple $\text{CuBr}^2 = 8 \text{ lit.}$) ont la couleur bleue normale des sels de cuivre dilués : l'absorption assez marquée dans le rouge, décroît rapidement et devient très faible à partir du vert. L'élévation de température augmente l'absorption des rayons les plus réfringents : les liqueurs bleues chauffées verdissent et se rapprochent des liqueurs froides plus concentrées. On sait qu'il en est de même pour le chlorure cuivrique.

2° Dans les solutions aqueuses plus concentrées, ayant, par exemple, 275 grammes de bromure par litre, l'absorption, énergique dans le rouge, présente un minimum dans le vert, puis augmente vite vers l'indigo et le violet : il en résulte une teinte vert foncé identique à celle des cristaux $\text{CuBr}^2.4\text{H}^2\text{O}$.

3° Les solutions aqueuses très concentrées, renfermant par litre 600 à 1,000 grammes de bromure anhydre, présentent une opacité extrême; la transmission de lumière est maxima dans le rouge au

(1) *Bull. Soc. chim.* (3), t. 1, p. 88.

(2) *Comptes rendus*, 1394, 1118, p. 1042 et 1144.

voisinage de l'orangé; puis elle diminue rapidement du côté du vert; la couleur résultante est brune, rouge jaunâtre en couche très mince.

4° L'alcool absolu (rectifié sur la baryte caustique) dissout le bromure cuivrique anhydre en un liquide brun très opaque, qui est rouge jaunâtre quand la dose de bromure est petite; son spectre d'absorption est identique à celui des solutions aqueuses très concentrées.

5° Si on ajoute une très petite quantité de bromure cuivrique à de l'acide bromhydrique *concentré, incolore*, la dissolution obtenue possède une magnifique couleur pourpre d'une intensité extraordinaire: celle-ci se manifeste d'autant mieux que l'acide est plus concentré, mais elle n'est pas restreinte à l'acide fumant, l'acide distillé, contenant $\text{HBr} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, donne une coloration très puissante.

L'opacité de ces solutions bromhydriques est extrême et bien supérieure à celle déjà fort grande des solutions dans l'alcool absolu. Pour une teneur en cuivre, inférieure à 0^{rr},5 de métal par litre, la solution aqueuse est presque incolore, la solution alcoolique est jaune brun, la solution bromhydrique est à peu près opaque.

Dans ces liqueurs bromhydriques, la transmission de la lumière n'est guère notable que dans le rouge; elle diminue rapidement dans le jaune et le vert, présente un minimum dans le bleu, puis se relève dans l'indigo et le violet; la couleur d'ensemble est rouge pourpre, ou seulement violette et même lilas, si la dose de cuivre est très faible.

L'addition d'eau aux solutions bromhydriques pourpres affaiblit la teinte, qui passe au brun, puis au verdâtre. Mais si la dilution n'a pas été poussée trop loin, la chaleur rétablit une couleur violacée plus ou moins pure.

Les solutions lilas se décolorent complètement soit par la dilution, soit par la chaleur.

6° On obtient des liqueurs pourpres, analogues aux solutions bromhydriques, en mélangeant à une dissolution aqueuse brune de bromure cuivrique des solutions concentrées de bromure de potassium, de calcium, de sodium, surtout de lithium (1). Les liquides très foncés ainsi préparés ont une teinte violacée, et leurs spectres d'absorption révèlent dans le violet un maximum de transmission, comme les solutions bromhydriques. Ici encore, cette forte coloration ne résiste pas à une dilution assez faible.

(1) Le bromure de baryum ne donne aucun changement de teinte.

IV. *Causes des variations de teinte.* — On vient de voir que les solutions de bromure cuivrique peuvent se présenter sous quatre couleurs bien distinctes : bleue, verte, rouge brun, pourpre.

Une interprétation assez simple consiste à admettre l'existence dans les diverses solutions, de plusieurs formes du bromure distinguées par des couleurs propres, savoir :

| | |
|-------------------------------------|-------------------------------|
| Un hydrate bleu | Dans les liqueurs bleues. |
| L'hydrate vert à $4H_2O$ | Dans les liqueurs vertes. |
| Le bromure anhydre brun | Dans les liqueurs rouge-brun. |
| Un bromhydrate pourpre | } Dans les liqueurs pourpres. |
| Ou des bromures doubles pourpres... | |

Mais on pourrait également penser que l'acide bromhydrique concentré ou les solutions concentrées de bromure alcalin, interviennent seulement comme déshydratants, la vraie couleur du bromure anhydre, noir par réflexion dans l'état solide, étant le pourpre. Les solutions aqueuses concentrées devraient leur teinte brune au mélange de l'hydrate vert foncé avec le sel anhydre pourpre. Quant aux solutions rouge brun dans l'alcool absolu, elles s'expliqueraient d'une manière analogue, des traces d'eau pouvant donner de l'hydrate vert, et modifier ainsi la coloration pourpre du bromure anhydre.

Cette manière de voir ne peut être adoptée, car :

1° La coloration pourpre est encore très intense dans de l'acide bromhydrique distillé contenant $HBr.5H_2O$. Bien plus, elle se manifeste encore *très pure*, quoique affaiblie, dans des acides qui contiennent $HBr + 13H_2O$, et dont l'aptitude déshydratante ne saurait être invoquée (1).

D'ailleurs, si la coloration était due à une déshydratation, on ne pourrait s'expliquer pourquoi un acide concentré, coloré à froid en lilas par une trace de cuivre, se décolore à 100° , puis reprend sa couleur par refroidissement.

2° Les dissolutions de bromure anhydre dans l'alcool absolu ont un spectre d'absorption indépendant de la richesse en bromure. En outre, l'hydrate vert possède à froid une tension d'efflorescence notable et sa conservation dans un excès d'alcool absolu est peu vraisemblable. D'ailleurs, les solutions alcooliques chauffées à l'ébullition deviennent seulement un peu plus opaques, mais sans modifier leur teinte, qui demeure rouge brun sans mélange de ton violacé.

(1) A chaud, on peut la manifester pour de faibles doses de cuivre dans un acide contenant $HBr.22H_2O$.

3° Les mélanges pourpres des bromures de cuivre et de sodium, soumis à la cristallisation, peuvent donner un dépôt abondant de cristaux verts $\text{CuBr}^2 \cdot 4\text{H}^2\text{O}$.

L'histoire du chlorure cuivrique fournit d'ailleurs des analogies utiles : on sait que le chlorure anhydre est brun marron ; mais j'ai isolé, ainsi que M. Engel, un chlorhydrate cuivrique en beaux cristaux rouges $\text{CuCl}^2 \cdot 2\text{HCl} \cdot 5\text{H}^2\text{O}$ (1) et $\text{CuCl}^2 \cdot \text{HCl} \cdot 3\text{H}^2\text{O}$ (2). En outre, des sels doubles rouges de potassium et cuivre, de lithium et cuivre ont été décrits par M. Meyerhoffer (3) et par M. Chassevant (4).

Ces diverses raisons nous ont conduit à conclure que le rouge brun est la vraie couleur du bromure cuivrique anhydre, et que la teinte pourpre est due, selon les cas, soit à un bromhydrate de bromure, stable en présence d'acide bromhydrique anhydre ou même de ses hydrates, dissociable par la chaleur et la dilution, soit à un bromure double stable en liqueur concentrée. Nous avons réussi à isoler de tels composés.

V. *Bromhydrate cuivrique*. — Du gaz bromhydrique arrivant dans une solution concentrée de bromure cuivrique y précipite d'abord des cristaux noirs de bromure anhydre : la solubilité de celui-ci diminue beaucoup, mais paraît ensuite se relever quand la liqueur devient pourpre et fumante (5).

Ce liquide, refroidi, abandonne le bromhydrate en cristaux noirs chatoyants qui sont rapidement séparés de l'eau-mère, puis mis à égoutter sur des plaques poreuses sous une petite cloche. Ils sont fort instables et tendent à se dédoubler en bromure anhydre, baigné de liquide pourpre, avec dégagement de fumées abondantes d'acide bromhydrique qui rendent leur extraction assez pénible. L'analyse a donné :

| | Trouvé. | Calculé. |
|-------------------------------------|---------|----------|
| Brome total..... | 67.80 | 68.10 |
| Brome acide (de HBr)..... | 16.30 | 17.00 |
| Cuivre..... | 20.50 | 20.40 |

Ces valeurs répondraient assez exactement à la composition $3\text{CuBr}^2 \cdot 2\text{HBr} \cdot 6\text{H}^2\text{O}$; mais l'instabilité du corps, toujours par-

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1888, t. 50, p. 86.

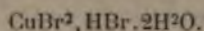
(2) *Bull. Soc. chim.*, 1888, t. 50, p. 93.

(3) *Zeit. phys. Ch.* (3), t. 4; 1889.

(4) *Ann. de Chim. et de Phys.* (6), t. 30, p. 33; 1893.

(5) Elle demeure toutefois bien inférieure à la solubilité primitive dans l'eau pure : une de ces solutions contenait vers 10° seulement 154 grammes de bromure anhydre par litre.

tiellement dissocié, nous conduit à lui attribuer de préférence la formule



L'étude comparée des chlorhydrates de chlorures avait amené M. Engel à conclure que l'acide chlorhydrique se fixe sous forme d'hydrate $\text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, sur le sel anhydre ou sur ses hydrates inférieurs (1). Il en serait de même ici, le bromhydrate étant constitué par l'addition au bromure anhydre des éléments de l'hydrate bromhydrique $\text{HBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Ce bromhydrate tend à se dissocier en acide bromhydrique libre, et sa tension de dissociation doit être déjà très notable à la température ordinaire. Au contraire, en dissolution dans un excès d'acide bromhydrique concentré, une petite quantité de bromhydrate cuivrique sera stable; mais la chaleur diminuera cette stabilité et fera disparaître la teinte.

Dans une dissolution bromhydrique plus diluée, où n'existe pas d'acide bromhydrique libre, le bromhydrate subsiste mal; mais alors l'élévation de température, en dégagant dans la liqueur de l'acide bromhydrique libre, permettra la production d'un peu de bromhydrate qui colorera la solution. Nous savons, par l'exposé des faits, qu'il en est ainsi.

Les solutions pourpres de bromhydrate, maintenues à l'abri de la lumière dans des flacons bouchés à l'émeri, subissent une altération lente: elles se chargent peu à peu de brome libre, facile à manifester, soit en diluant la liqueur qui prend une teinte jaune plus ou moins foncée, soit en présentant au goulot du vase un papier imprégné d'iodure de potassium qui brunit aussitôt.

La dose de brome libre augmente avec celle du bromure cuivrique, sans qu'il y ait proportionnalité. Ainsi, après plusieurs mois, pour une richesse en acide bromhydrique à peu près identique, une liqueur contenant des traces de cuivre renfermait 0^{gr},88 de brome libre par litre; une liqueur renfermant 0^{gr},175 de cuivre, avait 5^{gr},21 de brome libre par litre. Une solution qui contenait 1^{gr},2 de cuivre par litre, avait 6^{gr},08 de brome libre.

Cette formation doit sans doute être attribuée à l'oxydation de l'acide bromhydrique concentré, réaction exothermique qui est amorcée par le bromure métallique dissous. M. Berthelot a signalé une action analogue subie par l'acide chlorhydrique concentré, grâce au concours simultané de la lumière et d'un chlorure métal-

(1) *Ann. de chim. et de phys.*, 1839 (6), t. 17, p. 373.

lique (manganeux et même ferrique) (1), et il a indiqué le mécanisme général de ce genre de transformations. C'est vraisemblablement à un oxychlorure, issu du chlorure, puis le régénérant de nouveau aux dépens de l'acide, qu'il convient de rapporter la cause du phénomène.

Une conséquence pratique de cette mise en liberté de brome est de masquer partiellement la teinte pourpre du bromhydrate : en expulsant par l'ébullition le brome dissous, on rétablit la coloration violette parfaitement nette.

VI. *Bromures doubles.* — Je n'ai pu obtenir de sels doubles en laissant refroidir le mélange des solutions concentrées et chaudes des deux bromures (2). De même, en soumettant ce mélange à une évaporation lente, on obtient le plus souvent les constituants simples, le bromure cuivrique se déposant soit en aiguilles vertes hydratées, soit en cristaux noirs anhydres.

Cependant, après plusieurs échecs, j'ai pu isoler ainsi le bromure double de cuivre et de potassium. Ce sont de longues lames rhombiques, déliquescentes, très opaques, mais rouges sous une faible épaisseur ; elles semblent clinorhombiques et présentent les faces : $p\ h^1\ g^1$; l'angle $p : h^1$ est voisin de 65° . Ce composé est anhydre et répond à la formule $\text{CuBr}^2 \cdot \text{KBr}$.

| | Trouvé. | Calculé. |
|-----------------|---------|----------|
| Brome 0/0 | 70.00 | 69.90 |

Chauffés, ces cristaux dégagent le tiers du brome et fondent en un liquide noir très fluide qui se solidifie en un verre grisâtre que l'eau dédouble en bromure cuivreux blanc insoluble et bromure de potassium.

Par sa composition, ce sel correspond au chlorure double de M. Meyerhoffer ; mais il en diffère par les conditions de sa formation. Le composé semblable paraît exister pour le lithium, mais il n'a pu être isolé des sels simples qui lui étaient mélangés, en quantité suffisante pour être analysé.

N° 123. — Sur une réaction très sensible des composés cuivriques ; par M. Paul SABATIER.

Dans le mémoire précédent, j'ai fait connaître l'intensité extrême de coloration qu'on obtient en dissolvant dans l'acide bromhydrique

(1) *Comptes rendus*, 1889, t. 109, p. 546.

(2) Bromure cuivrique et bromures de potassium, sodium, lithium, calcium ou baryum.

concentré un peu de bromure cuivrique, et j'ai établi que cette coloration est due à un bromhydrate cuivrique pourpre formé dans la liqueur.

Une coloration identique sera fournie par des traces d'un sel cuivrique quelconque qui, au contact d'un acide bromhydrique concentré, se transformera en bromure : il en résulte une méthode très sensible pour caractériser les sels cuivriques.

En effet, si, dans 1 centimètre cube environ d'acide bromhydrique concentré incolore, on verse une seule goutte d'une solution cuivrique contenant 1 atome de cuivre dans 4 litres, on observe une teinte pourpre très brillante. Avec une goutte d'une solution 100 fois plus diluée (1 atome de cuivre dans 400 litres), la coloration est lilas. Elle demeure encore appréciable pour une goutte de liqueur 5 fois plus étendue (1 atome de métal dans 2,000 litres), c'est-à-dire d'un liquide ne contenant que 1 partie de cuivre dans 30,000 parties d'eau. La dose du cuivre ainsi décelé dans la goutte de liquide ne dépasse pas $0^{\text{mg}},0015$.

La présence de brome libre dans la liqueur diminue beaucoup la sensibilité du procédé, la teinte jaune du brome étant en quelque manière complémentaire de la couleur lilas des solutions très pauvres en cuivre. Dans ce cas, l'ébullition de la liqueur acide chasse le brome et fait apparaître la teinte.

L'acide bromhydrique concentré peut être avantageusement remplacé par du bromure de potassium cristallisé associé à une solution saturée d'acide orthophosphorique. On ajoute à ce mélange la goutte cuivrique, on chauffe vers 100° ; par refroidissement, la coloration apparaît, pourpre si la dose de cuivre n'est pas trop faible, lilas plus ou moins pâle si elle est très pauvre.

Le procédé ainsi pratiqué réussit bien avec les sels cuivriques insolubles, sulfure précipité, phosphate, silicate. Si le cuivre est au minimum, il faut ajouter au mélange une très petite dose de brome, dont l'excès est chassé par l'ébullition : ainsi, des écailles de sous-sulfure de cuivre donnent fort bien la réaction.

J'ai constaté que ce procédé de recherche du cuivre est plus sensible que toutes les autres réactions rapides employées d'ordinaire.

Le ferrocyanure de potassium accuse le cuivre à la dilution de 1 atome pour 800 litres ; à celle de 1,600 litres, il ne l'indique plus.

L'hydrogène sulfuré colore encore la solution à 1,600 litres, mais non plus celle à 2,000 litres, qui fournit avec l'acide bromhydrique une coloration appréciable.

La présence dans la matière essayée de métaux à sels incolores,

ou de petites quantités d'or, de nickel, de cobalt, ne gêne nullement la réaction. Le fer au maximum est plus gênant, parce que, à dose notable, il fournit avec l'acide bromhydrique une coloration rouge jaunâtre assez intense. En provoquant préalablement le dépôt du cuivre sur une lame de platine au moyen de l'électrolyse, on peut aisément éviter cet inconvénient : le dépôt obtenu est mouillé avec une goutte d'acide azotique, puis d'acide sulfurique, chauffé doucement jusqu'à siccité, puis traité par l'acide bromhydrique.

Une réaction aussi sensible n'avait pu demeurer complètement inaperçue ; néanmoins, la vraie cause n'en ayant pas été fixée, elle était demeurée à peu près ignorée.

En 1877, Cresti (1), pour caractériser le cuivre dans un dépôt électrolytique sur une lame de platine, exposait ce dépôt au mélange de vapeurs de brome et d'acide bromhydrique que dégage l'action de l'acide sulfurique concentré sur le bromure de potassium : on observe aussitôt la coloration pourpre du bromhydrate, qu'il attribuait à la production de bromure *cuivreux* dissous dans l'acide bromhydrique.

En 1880, Endeman et Prochazka (2) signalèrent la coloration rouge obtenue par de petites quantités de sels cuivriques dans l'acide bromhydrique concentré ; mais ils ne précisèrent ni les causes du phénomène, ni les conditions pratiques de la réaction.

En 1889, M. Denigès indiquait sommairement (3) une réaction analogue : il l'opérait en ajoutant à du bromure de potassium solide de l'acide sulfurique un peu étendu d'eau, puis le liquide cuivrique. Il l'expliquait par la formation de bromure cuivrique, déshydraté par l'acide sulfurique, et la dissolution de ce sel anhydre dans l'excès de bromure alcalin. Cette méthode est moins sensible que celle qui a été décrite plus haut : si l'acide sulfurique est trop concentré, il y a mise en liberté de brome qui masque la coloration cuivrique : s'il est assez dilué, cette dilution affaiblit la teinte.

**N° 124. — Action du chlore à froid sur l'alcool isobutylique (4) ;
par M. A. BROCHET.**

Dans un précédent mémoire (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 77,

(1) *Zeit. phys. Ch.*, t. 16, p. 474.

(2) *Journ. of Amer. Ch. Soc.*, t. 1, p. 525. — *Zeit. phys. Ch.*, t. 24, p. 265.

(3) *Comptes rendus*, t. 108, p. 538.

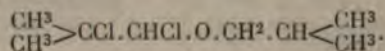
(4) M. Bocquillon a publié en 1885, dans le *Journal de pharmacie et de chimie*, une étude sur le même sujet qu'il n'a pas examiné ultérieurement d'une façon plus complète.

p. 641), j'ai signalé quelques produits résultant de l'action du chlore sur l'alcool isobutylique, sans insister sur les circonstances qui font varier la nature des corps obtenus, bien qu'elles aient dans le cas présent, et en général sur les alcools de la série grasse, une influence manifeste. A la suite de nombreuses expériences, je pense pouvoir expliquer nettement la formation d'un certain nombre de dérivés que l'on peut obtenir par l'action simple en apparence du chlore sur l'isobutol. Il n'est d'ailleurs pas surprenant que ces chlorurations d'alcool soient encore à peu près inconnues, car elles se compliquent, dès les premiers instants, du contact des corps réagissants. La première action du chlore sec, sur l'isobutylol sec, est de donner par substitution de l'acide chlorhydrique, lequel fournit de l'eau par condensation des produits en présence. Dès les premiers instants, le milieu initial est donc changé; l'eau et l'acide chlorhydrique agissent simultanément avec le chlore pour oxyder et condenser les molécules d'alcool. Il s'agit donc, dans la mesure du possible, de limiter les actions secondaires.

Je me bornerai à étudier dans cette note l'action du chlore à froid sur l'isobutol; dans ce cas, l'action ultérieure de l'eau provenant de la condensation par le fait de l'acide chlorhydrique et de l'alcool en excès sur le produit même de la condensation sera ainsi éliminé, ces deux composés n'agissant que vers 100°, comme on le verra dans la suite.

L'attaque est excessivement énergique et le gaz rapidement absorbé, quelle que soit la vitesse du courant; l'échauffement qui en résulte est considérable; aussi est-il nécessaire de refroidir, par un courant d'eau assez rapide, le ballon dans lequel se fait la réaction; au début, il est même préférable de chlorer lentement pour éviter de mettre en jeu les réactions secondaires, surtout si l'on opère à une lumière assez vive.

Au bout d'un certain temps, le liquide se trouble, puis se sépare en deux couches; à la partie supérieure se trouve une substance oléagineuse, formée d'un mélange d'eau, d'alcool inattaqué et d'un peu d'aldéhyde chlorisobutyrique α ; le tout saturé d'acide chlorhydrique. La couche inférieure, plus mobile, limpide, est formée d'un liquide ne renfermant, à part un peu de gaz chlorhydrique légèrement soluble, aucun des éléments de la couche supérieure. Ce composé, convenablement rectifié, distille entre 190 et 195°. Ce n'est autre chose que l'oxyde d'isobutyle dichloré dissymétrique répondant à la formule

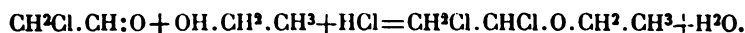


Soumis à l'analyse, il a donné les résultats suivants :

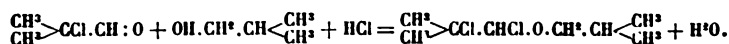
| | Trouvé. | Théorie
pour $C^6H^{10}Cl^2O$. |
|---------|---------|------------------------------------|
| C..... | 48.90 | 48.20 |
| H..... | 8.10 | 8.05 |
| Cl..... | 35.00 | 35.70 |
| O..... | 8.00 | 8.05 |

Le nombre un peu faible pour le chlore provient de la facilité avec laquelle ce corps perd de l'acide chlorhydrique ; quant à sa constitution, elle résulte de l'ensemble de ses propriétés chimiques.

Le mécanisme de la formation de ce corps s'explique aisément, en admettant qu'il se produit une réaction analogue à celle indiquée par Wurtz et Frappoli relativement à l'action de l'acide chlorhydrique sur un mélange d'alcool ordinaire et d'aldéhyde chlorée ou non :



Il se forme, en effet, dès le début de la réaction que nous étudions, de l'aldéhyde isobutyrique- α -chlorée $(CH^3)_2=CCl.CO.H$, dont j'ai établi la constitution dans le mémoire précité, et de l'acide chlorhydrique ; celui-ci, lorsqu'il atteint une certaine concentration, réagit sur le mélange d'aldéhyde et d'alcool non transformé :



Le liquide primitif ne se trouble, en effet, qu'au bout d'un certain temps et lorsqu'il est déjà presque saturé d'acide ; on voit alors la couche inférieure se former rapidement, puis augmenter petit à petit aux dépens de l'autre ; mais la transformation n'est pas indéfinie ; l'eau, quantité négligeable au commencement, devient bientôt un facteur assez important pour arrêter la condensation ; on peut remarquer également que l'alcool devient plus difficilement attaquant par le chlore. Il faut alors cesser le courant gazeux dès qu'il n'est plus absorbé par le liquide refroidi et que celui-ci commence à se colorer en jaune.

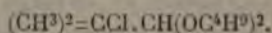
Propriétés de l'oxyde d'isobutyle dichlore.

Cet oxyde d'isobutyle chloré est un liquide très mobile réfringent, bouillant à $192^{\circ},5$ sous la pression de 760 millimètres et à 83° sous la pression de 15 millimètres.

| | |
|---------------------------|--------------------|
| Densité..... | $D_4^{15} = 1.031$ |
| Indice de réfraction..... | $n_{19} = 1.437$ |

C'est un corps possédant une odeur étherée très agréable, lorsqu'il vient d'être fraîchement distillé dans le vide ; mais il ne tarde pas à émettre l'odeur de l'acide chlorhydrique par suite d'une légère décomposition sous l'influence de l'humidité.

L'eau n'a qu'une action excessivement lente à froid sur ce liquide : mais, vers 90-100°, elle le décompose avec énergie ; il se dégage des torrents d'acide chlorhydrique, et le produit se trouve scindé en aldéhyde chlorisobutyrique α et un liquide distillant à 215-220° qui répond, par son analyse et ses propriétés, à l'isobutyral diisobutylique monochloré



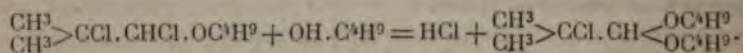
Ce corps a donné à l'analyse :

| | Trouvé. | Théorie
pour $\text{C}^{12}\text{H}^{18}\text{ClO}_2$. |
|---------|---------|--|
| C..... | 60.70 | 60.89 |
| H..... | 10.70 | 10.57 |
| Cl..... | 15.62 | 15.97 |

Les alcalis, la chaux, la baryte provoquent également cette décomposition, et l'éther est assez peu stable en présence de ces réactifs pour que, si l'on en verse une certaine quantité à leur surface, la réaction se produise d'elle-même au bout de peu de temps ; l'attaque commence en un point, se propage rapidement dans la masse, et une grande partie de l'acide chlorhydrique se dégage, quels que soient l'excès et la concentration de l'alcali.

Avec les alcalis solides, l'action est encore plus énergique ; mais on recueille, dans ce cas, de l'alcool isobutylique ; en outre, si l'on épuise par l'éther la solution additionnée d'acide sulfurique, on retire une certaine quantité d'acide oxyisobutyrique fondant à 79°.

L'alcool isobutylique, miscible à froid avec l'oxyde d'isobutyle dichloré, le décompose à l'ébullition ; il se dégage de l'acide chlorhydrique et on obtient encore de l'isobutyral diisobutylique chloré :



Les autres alcools agissent de la même façon en donnant des isobutyraux mixtes.

Cette dernière réaction explique l'action de l'eau sur l'oxyde d'isobutyle chloré ; on peut admettre qu'en présence d'un excès d'eau à chaud, ce composé donne naissance aux éléments qui l'ont formé : acide chlorhydrique, aldéhyde, alcool ; ce dernier réagit

sur le produit non décomposé pour donner l'isobutyral chloré ; de même le dégagement d'acide chlorhydrique qui se produit dans la décomposition en présence des alcalis trouve ainsi son explication ; l'alcool mis en liberté dans une première phase de la réaction réagit à son tour, et l'acide qui se forme n'étant pas en contact direct avec l'alcali se dégage librement.

La pureté de l'éther obtenu de premier jet provient de l'insolubilité de ce corps dans le mélange d'eau, d'alcool et d'acide formant la couche supérieure pendant la préparation ; il est donc de toute nécessité de ne pas distiller le produit brut avant la séparation complète des deux couches.

Certains auteurs ont démenti jusqu'à un certain point la réaction de Wurtz et Frappoli que je signalais plus haut en objectant que le produit de la réaction renfermait à côté d'un peu du corps prévu par Wurtz une grande quantité des acétals correspondants ; les expériences que je viens d'indiquer sont une preuve de la régularité de la réaction, et si, avant la distillation, les auteurs avaient eu soin, non seulement d'éliminer l'eau, comme ils l'ont fait, mais aussi l'alcool, il est probable qu'ils n'auraient pas eu d'acétals, mais simplement les éthers α -chlorés.

L'isobutylate de sodium et les composés analogues réagissent de la même façon que les alcools sur l'oxyde d'isobutyle dichloré ; la réaction se passe à froid.

Propriétés de l'isobutyral chloré.

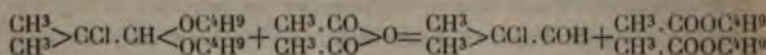
L'isobutyral renfermant 2 molécules d'alcool isobutylique, qui se forme dans un certain nombre de réactions précédentes, est un liquide d'une odeur agréable et douce, bouillant à 218°, sous la pression de 760 millimètres et à 102° sous la pression de 15 millimètres.

| | |
|--------------------------------|--------------------|
| Densité | $D_4^{15} = 0.935$ |
| Indice de réfraction | $n_{17} = 1.426$ |

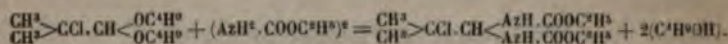
Sa constitution a été établie par l'action de l'anhydride acétique et de l'uréthane.

1° *Action de l'anhydride acétique.* — Les deux liquides sont miscibles à froid et n'agissent pas l'un sur l'autre à la température de l'ébullition ; mais si l'on chauffe à 200° en tube scellé, il se forme de l'aldéhyde chlorisobutyrique α et de l'acétate d'isobutyle, assez difficiles à isoler l'un de l'autre par fractionnement ; il est préférable de les séparer par le bisulfite de sodium qui se combine à l'aldéhyde

et en même temps détruit l'excès d'anhydride. Après essorage du précipité à la trompe, la couche supérieure du liquide qui passe, séchée sur du chlorure de calcium, bout exactement à 115-116° et présente tous les caractères de l'acétate d'isobutyle : odeur, densité, formation d'alcool isobutylique et d'acide acétique par saponification :



2° *Action de l'uréthane.* — On sait que les uréthanes donnent avec les acétals les mêmes produits de condensation qu'avec les aldéhydes. Le carbamate d'éthyle est soluble en toutes proportions, à chaud, dans l'isobutyral chloré, et cristallise intact par refroidissement ; cette cristallisation n'a pas lieu au bout de vingt-quatre heures si on sature le tout d'acide chlorhydrique ; mais, en précipitant par l'eau, il se dépose une huile dense qui ne tarde pas à se prendre en un magma cristallin ; après essorage à la presse pour enlever l'alcool isobutylique souillant le produit, on peut le faire cristalliser dans l'alcool, l'éther, le benzène, d'où il se dépose en magnifiques cristaux fondant à 122°, identiques avec ceux de chlorisobutylidène-uréthane, que j'ai obtenus par action directe de l'aldéhyde sur l'uréthane, également après saturation d'acide chlorhydrique :



Action de l'acide chlorhydrique sur le mélange d'alcool isobutylique et d'aldéhyde chlorisobutyrique α.

Dans le but de confirmer par voie synthétique les résultats obtenus, j'ai saturé un mélange d'alcool isobutylique et d'aldéhyde par du gaz chlorhydrique sec.

Le liquide s'est séparé en deux couches ; l'alcool en excès et l'eau formée constituaient la couche supérieure ; le produit placé à la partie inférieure distillait complètement entre 190 et 195° ; traité par l'eau à l'ébullition, il a régénéré la moitié de l'aldéhyde employée et a donné de l'isobutyral chloré bouillant entre 215 et 220°.

Le mécanisme de l'action du chlore sur l'isobutol à froid me paraît donc nettement établi, et cette étude me permettra d'examiner avec moins de difficultés les corps qui se forment lorsque l'on opère à chaud ou dans certains cas particuliers.

(École de physique et de chimie, laboratoire d'études et de recherches.)

N° 125. — Sur une réaction des aldéhydes. Différenciation des aldoses et des cétooses; par MM. A. VILLIERS et M. FAYOLLE.

Schmidt a indiqué, en 1848, une réaction des aldéhydes sur les solutions aqueuses de fuchsine décolorées par l'acide sulfureux. Il se produit, à froid, une recoloration immédiate, si l'aldéhyde est ajoutée en proportion notable; lente, s'il n'y en a que des traces très faibles. Cette réaction, d'une sensibilité assez grande pour déceler la présence des plus petites quantités d'aldéhydes, par exemple dans les alcools commerciaux, a été attribuée aussi bien aux aldéhydes qu'aux acétones. Et, en fait, l'acétone du commerce, même celle vendue sous le nom d'acétone pure et bouillant à une température sensiblement fixe, la produit nettement.

Ayant eu l'occasion de préparer de l'acétone absolument pure, nous avons rectifié, dans un appareil Claudon et Morin, 20 litres d'acétone pure du commerce. Nous avons ainsi obtenu 18 litres de liquide bouillant, sous une pression fixe, entre 55°, 7 et 55°, 9; les produits de tête et de queue bouillant eux-mêmes un demi-degré au-dessous et au-dessus. La portion principale a donné une coloration marquée, immédiatement avec un ou deux centimètres cubes, au bout de quelques minutes avec deux gouttes. Les produits de queue coloraient à peine le réactif; les produits de tête, au contraire, donnaient une coloration à peu près aussi intense que l'aldéhyde elle-même. Ayant ainsi constaté que la coloration produite par l'acétone allait en s'atténuant, à mesure que cette dernière était débarrassée des parties les plus volatiles, nous avons été conduits à penser que la réaction que l'on peut obtenir avec l'acétone devait être attribuée à des impuretés, et pour nous en assurer, nous avons poursuivi la purification du produit.

La portion principale obtenue par une première rectification a été combinée au bisulfite de soude, et les cristaux ont été essorés. Un second traitement au bisulfite a été effectué sur l'acétone régénérée de sa combinaison par l'action d'une lessive de soude étendue, à l'ébullition. Les cristaux ont été essorés une seconde fois, et l'acétone régénérée de nouveau a été soumise à une rectification. Le produit ainsi obtenu bouillait à une température constante. Nous avons constaté qu'il était sans action sur le réactif, du moins lorsque le volume d'acétone ne dépasse pas un ou deux centimètres cubes pour cinq centimètres cubes de ce dernier. Au delà, on obtient encore, au bout d'une heure, une légère coloration, qui ne peut être évidemment attribuée qu'à des traces d'impuretés. Il nous

paraît impossible d'éliminer ces dernières d'une manière absolument complète.

Nous avons fait usage dans ces essais d'un réactif aussi sensible que possible, c'est-à-dire préparé sans excès d'acide sulfureux. La décoloration de la fuchsine, dans ces conditions, est très longue et n'est complète qu'au bout d'une journée ; mais le réactif ainsi préparé se recoloré sous l'influence des moindres traces d'aldéhydes, telles que l'aldéhyde ordinaire, l'aldéhyde benzoïque. Les essais doivent être faits dans des tubes bouchés, car le réactif se recoloré en rouge par une exposition prolongée à l'air.

Nous avons cru devoir signaler cette différence entre l'aldéhyde et l'acétone, surtout parce que la recoloration de la fuchsine décolorée par l'acide sulfureux a été, à plusieurs reprises, signalée comme une réaction de l'acétone, permettant de caractériser cette dernière, notamment dans certaines urines. En fait, bien que cette réaction ne soit due qu'à une impureté de l'acétone, elle nous paraît pouvoir encore, dans certains cas, être utilisée à ce dernier point de vue, et nous pensons que toute urine contenant de l'acétone doit la produire, l'acétone se formant presque toujours en même temps que l'aldéhyde. C'est ainsi que l'acétone synthétique, préparée récemment par M. Desgrez, par hydratation de l'allylène fourni par la décomposition de l'acide tétrolique, recoloré encore légèrement le réactif, d'après les indications de l'auteur.

L'emploi de la solution de fuchsine décolorée par l'acide sulfureux permet de vérifier la pureté de l'acétone. Pour que ce mode d'essai puisse être employé pratiquement, on devra se contenter d'ajouter une seule goutte d'acétone à quelques centimètres cubes du réactif.

Cette réaction nous paraît aussi pouvoir permettre de différencier les aldéhydes des acétones. Nous avons constaté que, de même que l'acétone ordinaire, la méthyléthylacétone suffisamment rectifiée donnait un résultat négatif. Mais il serait nécessaire, avant de généraliser ce fait, d'étendre ces essais à un plus grand nombre d'acétones.

Dès maintenant, nous pouvons affirmer qu'elle permet de différencier les sucres aldoses des sucres céto-siques. Le glucose, le sucre interverti, le galactose rougissent le réactif ainsi que les aldéhydes ; il en est de même des dextrines réductrices. Nous avons, au contraire, constaté que deux échantillons de lévulose et de sorbine purs, que nous devons à l'obligeance de M. Jungfleisch, et de M. Vincent, donnent un résultat tout à fait négatif. La réaction des sucres aldéhydiques est empêchée par la présence des

acides; aussi doit-on employer un réactif préparé ainsi que nous l'avons dit plus haut et opérer avec des liqueurs neutres dans un tube bouché. De plus on doit faire agir une quantité de sucre assez grande, telle que 1 gramme pour 10 à 12 centimètres cubes de réactif. Dans ces conditions, la recoloration de la solution de fuchsine est aussi intense qu'avec les aldéhydes ordinaires, bien qu'elle se produise plus lentement.

La réaction doit être essayée sur des sucres soigneusement purifiés, c'est ainsi que le lévulose, tel qu'on l'obtient dans une première cristallisation, contient encore assez de glucose pour donner très nettement la réaction des aldéhydes. Inversement, elle permet de vérifier la pureté des sucres cétosiques, ou du moins l'absence des sucres aldéhydiques. Cependant la sensibilité du réactif est moins grande pour les sucres aldéhydiques que pour les aldéhydes telles que l'aldéhyde ordinaire.

Les saccharoses tels que le sucre ordinaire, le maltose, le lactose, ne donnent pas de coloration, bien qu'ils soient formés en totalité ou en partie par des glucoses aldéhydiques et que les deux derniers possèdent aussi un pouvoir réducteur. On n'observe aucune coloration du réactif au bout de quelques heures, alors que les sucres aldéhydiques ont produit une coloration intense. Après plusieurs jours la coloration se développe, indiquant un dédoublement produit à froid par l'action de l'eau avec formation de glucoses aldéhydiques.

N° 126. — Synthèse de l'acide mésoxalique, et mésoxalate de bismuth; par M. H. CAUSSE.

L'oxydation de la glycérine a été dans ces dernières années l'objet de nombreuses recherches, successivement on l'a traitée par la mousse de platine et l'oxygène (M. Grimaux); par l'acide azotique faible, le brome et les carbonates alcalins, l'oxyde de plomb (M. E. Fischer); dans tous les cas l'oxydant généralement peu énergique, ou employé à dessein en quantité insuffisante, attaquait seulement une fonction alcoolique primaire ou secondaire, et engendrait des dérivés aldéhydiques ou acétoniques, avec lesquels on a tenté la reproduction des sucres (M. E. Fischer).

Toutefois la glycérine, mise au contact de l'acide nitrique concentré, subit une oxydation commune aux alcools (Debus), d'ordinaire très énergique quand on agit à la température d'ébullition du mélange, difficile à modérer, donnant une série nombreuse de dérivés, parmi lesquels l'objet des recherches figure souvent pour une quantité

minime; cette réaction est régularisée par la présence d'un oxyde métallique, susceptible de contracter avec l'acide naissant, une combinaison insoluble. Le sel aussitôt formé quitte le champ de la réaction, et la limite par là au premier composé insoluble dans le milieu où se fait l'expérience.

C'est ce qui arrive quand on traite la glycérine, et dans les conditions que nous allons indiquer, par le nitrate neutre de bismuth, il se dépose un sel cristallin; cette propriété, la glycérine la partage avec les sucres, et en général avec tous les composés renfermant des fonctions alcooliques, cependant que les dérivés à fonction simple, comme l'acide acétique, résistent à l'attaque du réactif précédent.

Nous ne décrirons dans cette note que ce qui concerne la glycérine, nous réservant de revenir prochainement sur les sels dont nous signalons aujourd'hui l'existence.

Mésoxalate de bismuth. — Dans un mélange de 100 centimètres cubes d'acide nitrique $D=1,39$, et de 250 centimètres cubes de solution saturée de nitrate de potasse, on dissout du sous-nitrate de bismuth jusqu'à refus, on chauffe ensuite vers 50° en présence d'un excès de ce même sel. La solution filtrée est additionnée du tiers de son poids de glycérine $D=30^{\circ}$, distribuée dans des ballons de 150 centimètres cubes de capacité à moitié pleins seulement, et chauffée jusqu'à ce que des bulles apparaissent; à ce moment le feu est supprimé. La réaction ainsi amorcée débute lentement, mais elle progresse avec rapidité et devient, après quelques minutes, extrêmement violente; du bioxyde d'azote, de l'acide carbonique se dégagent en abondance, puis un calme relatif s'établit; le liquide se trouble et laisse déposer de petits cristaux blancs brillants dont la quantité augmente tant que se manifeste le dégagement gazeux.

La formation des cristaux est irrégulière; une même solution, placée dans deux ballons différents, donne le plus souvent un poids de mésoxalate inégal.

Tout en effet semble dépendre du point de départ; nous avons toujours observé que le sel était d'autant plus abondant que la réaction avait été plus vive à l'origine.

Cette particularité peut, croyons-nous, être expliquée en tenant compte de la relation incontestable qui existe entre la disparition de l'acide nitrique et le dépôt de mésoxalate.

Lorsque le mélange de glycérine et de nitrate de bismuth est abandonné à lui-même, il se forme, au bout de quelques jours, de la vapeur nitreuse, mais les choses demeurent en cet état un temps très long, et il ne se dépose aucun sel cristallisé.

Quand, au contraire, on agit à l'ébullition, le nitrate neutre cède son acide nitrique, qui disparaît rapidement; étant employé à brûler la glycérine, il arrive donc un moment où l'oxyde de bismuth se trouve entièrement libre; c'est alors qu'il s'unit à l'acide mésoxalique, l'entraîne dans sa précipitation et le préserve d'une oxydation plus profonde qui aboutirait à l'acide carbonique.

Après que la réaction est terminée, le précipité est séparé du liquide qui l'a fourni, jeté sur un filtre et soumis à une forte pression entre des doubles de papier joseph, séché complètement à l'air, lavé ensuite à l'eau distillée, jusqu'à élimination des sels étrangers, et enfin desséché à la température ordinaire.

Le mésoxalate de bismuth est en petits cristaux blancs qui, vus au microscope, paraissent être des plaques rhomboïdales. Ils présentent, outre les réactions caractéristiques des sels de bismuth, le caractère le plus constant des combinaisons de ce métal, la dissociation par l'eau et la décomposition par la chaleur.

Exposés quelque temps à une température de 50 à 60°, ils jaunissent; si elle est prolongée, ils charbonnent; l'eau froide est à peu près sans action, mais l'eau bouillante les dissocie et enlève toujours de l'acide mésoxalique, facile à mettre en évidence par l'une des réactions que nous allons mentionner.

Avec les acides minéraux étendus, l'attaque à froid est incomplète; à chaud, elle est beaucoup plus profonde, mais suivie d'un dégagement d'acide carbonique provenant de l'acide mésoxalique.

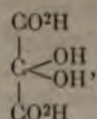
Il en est de même des alcalis caustiques ou carbonatés; si on les fait agir en solution concentrée, on observe que le mésoxalate noircit; l'acide mésoxalique est détruit et se comporte vis-à-vis de l'oxyde de bismuth, comme le ferait la glucose. Chauffé avec de l'anhydride acétique à 100° en vase clos, le mésoxalate se dissout et se dépose par le refroidissement, inaltéré.

Composition. — Le sel, d'abord desséché dans un courant d'air à 25 ou 35°, puis exposé longtemps au-dessus de l'acide sulfurique, a donné à l'analyse les chiffres suivants :

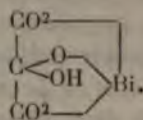
| | Trouvé. | | Calculé
pour C^2HO^2Bi . |
|----------------------------|---------|-------|-------------------------------|
| | I. | II. | |
| C 0/0 | 10.40 | 10.42 | 10.49 |
| BiO ³ 0/0 | 68.11 | 68.15 | 68.00 |

Les nombres obtenus font de la combinaison bismuthique un mésoxalate basique.

Si l'on adopte pour l'acide mésoxalique la formule suivante :



qui en fait un acide contenant le groupe dioxyméthylène $\text{C}(\text{OH})^2$, le mésoxalate de bismuth pourra se formuler par l'expression ci-après :



Acide mésoxalique. — Cet acide n'ayant pas été jusqu'ici préparé avec la glycérine, bien qu'il constitue un dérivé prévu de l'oxydation de cet alcool, nous avons pensé qu'il était nécessaire de l'isoler et de le caractériser par d'autres réactions.

Le mésoxalate de bismuth est mis en suspension dans l'eau contenant une petite quantité de bicarbonate de potasse, et traité par un courant très lent d'hydrogène sulfuré; comme la décomposition complète est difficile à obtenir, quelque prolongé que soit le courant, on tourne la difficulté en fermant fréquemment le flacon où se fait la réaction et en agitant vivement. Le gaz hydrogène sulfuré est absorbé, lorsque l'odeur hépatique est persistante, le liquide est filtré et privé d'hydrogène sulfuré par un chauffage au bain-marie. Il présente les réactions suivantes :

La liqueur de Fehling est réduite à froid; à chaud, il se produit une réduction semblable à celle des glucoses.

Le chlorure de baryum y détermine un précipité blanc cristallin de mésoxalate de baryte.

Dérivé hydrazinique $\text{C}^6\text{H}^5\text{-AzH-Az=C} \begin{array}{l} \nearrow \text{CO}^2\text{H} \\ \searrow \text{CO}^2\text{H} \end{array}$. — Il s'obtient sous forme de cristaux blancs légers; quand on verse une solution de chlorhydrate de phénylhydrazine saturée d'acétate de sodium dans le liquide précédent, après deux cristallisations dans l'alcool bouillant, où ils sont d'ailleurs peu solubles, ils se déposent en feuillets nacrés, fusibles en se décomposant à $[164^\circ\text{-}165^\circ]$ $[163^\circ\text{-}164^\circ]$ (M. E. Fischer).

Mésoxalate d'argent $\text{C}^3\text{H}^2\text{O}^6\text{Ag}^2$. — Précipité blanc cailleboté, devenant rapidement cristallin, et noircissant à la lumière; il se forme par l'action du nitrate d'argent, sur la solution du mésoxalate

acide de potassium préalablement neutralisée; l'analyse lui assigne la formule citée plus haut.

| | Trouvé. | | Calculé
pour $C^3H^4O^6Ag^2$. |
|-------------|---------|-------|-----------------------------------|
| | I. | II. | |
| Ag 0/0..... | 60.05 | 60.03 | 60.17 |

Mésoxalate acide de potassium $C_3(OH)^3 \begin{matrix} CO^2K \\ CO^2H \end{matrix} + H^2O$. — Ce sel, non encore décrit, se dépose par concentration de la solution, au sein de laquelle a été effectuée la décomposition par l'hydrogène sulfuré, en présence d'un peu de bicarbonate de potasse. Gros cristaux incolores, jaunissant légèrement par la dessiccation, déliquescents, d'une saveur très acide; solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool et dans l'éther, après un lavage à l'éther sec et dessiccation au-dessus de l'acide sulfurique, il a donné à l'analyse les chiffres suivants qui s'accordent avec la formule ci-dessus :

| | Trouvé. | | Calculé
pour $C^3H^4O^6K$. |
|------------|---------|-------|--------------------------------|
| | I. | II. | |
| C 0/0..... | 18.60 | 18.65 | 18.75 |
| K 0/0..... | 20.25 | 21.28 | 20.31 |

Mésoxalate double de potassium et d'antimoine. — Cet émétique se prépare en faisant bouillir l'oxyde d'antimoine, obtenu par voie humide, avec le mésoxalate acide de potassium. La solution filtrée bouillante abandonne, par le refroidissement, des cristaux qui, vus au microscope, sont constitués par des prismes groupés en rosette. Un dosage d'antimoine lui assignerait pour formule $C^3H^2(SbO)KO^6 + H^2O$

| | Trouvé. | | Calculé
pour $C^3H^4O^6.K(SbO)$. |
|------------------------|---------|-------|--------------------------------------|
| | I. | II. | |
| SbO ³ | 49.55 | 49.60 | 49.99 |

La quantité d'émétique dont nous disposons ne nous a pas permis d'établir la constitution de ce sel. L'acide mésoxalique, renfermant le groupe dioxyméthylène, possède autant d'hydrogènes disponibles que l'acide tartrique; dès lors il est intéressant de le comparer à l'émétique tartrique, et c'est ce que nous nous proposons de faire.

Acide mésoxalique. — Le sel d'argent, décomposé par une quantité d'acide chlorhydrique légèrement inférieure à la dose théorique, cède son acide mésoxalique à un mélange d'alcool et d'éther; l'évaporation de ce dissolvant laisse de petits cristaux fusibles à 120°.

Telles sont les réactions sur lesquelles il nous semble que nous pouvons nous appuyer pour conclure que l'acide obtenu est bien l'acide mésoxalique.

N° 127. — Recherche qualitative des phénols contenus dans la créosote officinale, créosote de hêtre et créosote de chêne ; par MM. A. BÉHAL et E. CHOAY.

La créosote de bois, depuis longtemps déjà employée dans la thérapeutique, a pris avec le temps une importance de plus en plus considérable ; c'est ce qui nous a poussés à établir sa composition d'une façon absolue.

Les travaux sur la créosote de bois sont peu nombreux.

En 1832, Reichenbach obtenait, dans la distillation du goudron de hêtre, un liquide qu'il purifiait par un traitement assez long ; il l'appelait créosote pour rappeler ses propriétés antiseptiques. Il pensait que ce liquide était un corps unique, auquel il donnait comme point d'ébullition 203° et comme densité 1037 à 1040. Hlasiwetz extrait le premier de la créosote le créosol et le gayacol, qu'il identifie avec un produit obtenu dans la distillation de la résine de gayac. Enfin le travail le plus important sur ce sujet a été fait par Marasse. Les recherches d'Hofmann ont surtout trait aux portions à point d'ébullition élevé, qui ne se trouvent pas dans la créosote officinale.

On peut désigner sous le nom de créosote officinale l'ensemble des phénols et des corps à fonction phénolique existant dans la créosote de bois et passant à la distillation de 200 à 220°. Une telle portion renfermera, en effet, tous les corps qui peuvent se trouver dans les diverses créosotes des différents pays. En effet, nous avons pris, parmi les exigences des diverses pharmacopées, comme limite inférieure, le point d'ébullition situé le plus bas, et, comme limite supérieure, le point d'ébullition situé le plus haut. C'est cette portion que nous avons étudiée.

L'isolement des différents produits constituant la créosote présente de très grandes difficultés, et l'auteur de l'article du *Dictionnaire de Wurtz* (suppl., p. 536) dit que : Marasse ayant reconnu la difficulté sinon l'impossibilité de séparer la créosote de ses composants, soit par distillation fractionnée, soit par la transformation en composés cristallisables, s'est servi d'un procédé tout autre.

Le procédé employé par Marasse repose sur une observation de M. Baeyer, consistant en ce fait qu'un corps possédant une fonction phénolique libre perd, par distillation sur la poudre de zinc, cette

fonction phénolique ; les éthers alcoylés des phénols ne sont pas touchés dans cette réaction. Ainsi les crétyls donnent le toluène, le gayacol donne l'anisol. Marasse trouve directement le phénol dans la créosote et le fait cristalliser. Il caractérise le paracrésol par oxydation de son éther méthylé, et il retrouve le gayacol et le créosol déjà isolés et mentionne un xylénol qu'on croit être un orthoxylénol.

La question en était là ; nous nous sommes proposés d'établir la composition qualitative et quantitative de la créosote et d'en isoler à l'état de pureté les constituants.

Nous avons opéré sur de la créosote de hêtre et sur de la créosote de chêne ; les résultats que nous avons obtenus au point de vue qualitatif ont été les mêmes.

Nous devons à la gracieuse obligeance de M. Scheurer-Kestner, président de la Société chimique, l'huile lourde de hêtre qui a servi à nos expériences. Nous sommes heureux de pouvoir l'en remercier ici.

La créosote de chêne nous a été donnée par M. Barré, à qui nous adressons nos sincères remerciements.

Méthode suivie. — La créosote est constituée par un mélange de monophénols et d'éthers monométhyliques de diphenols ; la distillation fractionnée ne conduit à aucun résultat si l'on opère sur un pareil mélange. Il suffit de dire qu'après deux rectifications avec un appareil Le Bel-Henninger à 5 boules, la portion 200-220° renferme encore une proportion de phénol bouillant à 178°,5, qui s'élève à environ 6 0/0.

Nous avons commencé par séparer les monophénols des éthers monométhyliques des diphenols. Pour cela on chauffe, dans un autoclave émaillé ou doublé de plomb, la créosote avec une fois et demie son poids d'une solution d'acide chlorhydrique saturée à 0°. On maintient la température à 180° pendant quatre à cinq heures. Les éthers des diphenols sont saponifiés, et il se forme du chlorure de méthyle.

On ouvre l'autoclave, il se dégage en abondance du chlorure de méthyle ; on entraîne le produit de la déméthylation par la vapeur d'eau.

Les monophénols sont, dans ces conditions, entraînés par la vapeur d'eau ; les diphenols, qui ont maintenant leurs deux fonctions phénoliques libres, le sont peu ou point. Pour être sûr de déméthyliser complètement les éthers des diphenols, on chauffe de nouveau ces monophénols avec de l'acide chlorhydrique comme il vient d'être dit, et on distille de nouveau avec la vapeur d'eau.

On peut, au lieu de déméthyliser par l'acide chlorhydrique, se servir d'acide bromhydrique et opérer à la température d'environ 100°, comme nous l'avons montré pour l'analyse des créosotes (*Bull. Soc. chim.*). Mais alors l'opération est longue; il faut, en effet, pour obtenir de bons résultats dans la séparation des monophénols, opérer au moins sur 5 kilogrammes de créosote.

Séparation et diagnose des monophénols. — Les phénols passés à la distillation sont recueillis, l'eau est épuisée à l'éther et celui-ci est distillé; le résidu de la distillation est réuni aux phénols primitivement séparés par décantation.

On procède alors à la distillation fractionnée; il faut partir d'au moins 5 kilogrammes de créosote pour pouvoir opérer avec certitude.

On se sert d'un tube Le Bel-Henninger ou d'un tube Otto à 5 ou 6 boules.

On fractionne d'abord de 5 degrés en 5 degrés, puis ensuite de 1 degré en 1 degré. Nous avons fait jusqu'à vingt rectifications. On aperçoit alors un certain nombre de portions qui sont plus abondantes; c'est sur elles que notre attention s'est d'abord portée. La portion passant avant 180°, refroidie dans le chlorure de méthyle, cristallise, mais se reliquifie à la température ordinaire. C'est du phénol; nous avons pu l'obtenir fondant vers 40° par deux méthodes :

1° Préparation du benzoate et saponification de ce dernier;

2° Dissolution dans l'ammoniaque et reprécipitation de la solution alcaline par un acide.

On fait le benzoate par la méthode à froid. Pour cela, on dissout le phénol dans la soude en léger excès; on ajoute un léger excès de chlorure de benzoyle et on laisse en contact vingt-quatre heures en agitant de temps en temps. On épuise à l'éther, on sèche sur le chlorure de calcium et on distille pour séparer l'éther. On rectifie le résidu par distillation. On arrive ainsi à le faire cristalliser, on le purifie par recristallisation dans l'alcool à 95°; le benzoate fond alors à 69°. Pour obtenir le phénol libre, on le saponifie par la potasse alcoolique; il y a échauffement à froid et la saponification est rapide à chaud. On distille l'alcool; une fois que la distillation est terminée, on dilue le résidu avec un peu d'eau, on acidule avec de l'acide chlorhydrique jusqu'à neutralité presque complète, puis on fait passer dans la solution un courant d'acide carbonique; le phénol est mis ainsi en liberté. On épuise le liquide au moyen de l'éther; celui-ci est distillé et le résidu rectifié à la pression

ordinaire; il passe d'abord un peu d'éther, puis de l'eau et du phénol qu'on sépare; puis, quand on a atteint la température de 178°,5, le phénol distille et cristallise. Il fond alors à 40-41° et possède toutes les propriétés du phénol ordinaire.

Le procédé au moyen de l'ammoniaque donne également de bons résultats.

On traite la portion qui passe avant 180° par de l'ammoniaque étendu de trois fois son volume d'eau. On décante la solution limpide, on traite par un acide, on isole le phénol et on le rectifie; la portion qui passe à 178-179° cristallise et fond vers 40°.

La portion passant de 185 à 190° est traitée par l'ammoniaque. Le résidu insoluble dans ce réactif est décanté, lavé à l'eau, puis distillé; on recueille ce qui passe de 187 à 189°, on transforme en benzoate qu'on rectifie, puis qu'on saponifie. Le benzoate est liquide, bout à 307°; par saponification il donne un phénol fondant à 29°, insoluble dans l'ammoniaque et qu'on a de plus transformé en dérivé nitré, pour rendre l'identité plus complète. Pour cela on a dissous le phénol dans l'acide acétique et on l'a traité par l'acide nitrique fumant dissous dans l'acide acétique. La réaction une fois terminée, on a précipité par l'eau, et le résidu insoluble a été traité par un courant de vapeur d'eau.

Le produit cristallisé dans l'alcool fondait à 69-70°; ce sont là les caractères de l'orthonitrocrésol $1.2.3.C^6H^4.CH^3.OH.AzO^2$.

Nous avons donc de l'ortho-crésylol.

La portion 198-200° est transformée en benzoate. Celui-ci est rectifié; on recueille ce qui passe de 313 à 316°. On saponifie le benzoate, on isole le phénol, on le rectifie, on prend ce qui passe à 200°, on le retransforme de nouveau en benzoate qu'on rectifie en prenant ce qui distille de 312°,5 à 313°,5. Le benzoate est dissous dans son volume d'alcool absolu refroidi dans le chlorure de méthyle et amorcé avec le benzoate de métacrésyle; on obtient ainsi un benzoate qui fond après recristallisation dans l'alcool à 54°. C'est le benzoate de métacrésyle.

Nous avons donc du métacrésylol dont on a obtenu, par la même méthode que tout à l'heure, le dérivé mononitré fondant à 56°.

Le paracrésylol est plus facile à caractériser; il suffit de prendre la portion des benzoates passant de 313-316° et de la refroidir après l'avoir dissous dans son poids d'alcool absolu. Il cristallise spontanément, mais mieux par amorçage. Par recristallisation dans l'alcool, on obtient un benzoate fondant à 71°,5, identique comme forme cristalline au benzoate obtenu synthétiquement. Saponifié, il

donne le paracrésyol à l'état de pureté. On l'a de plus caractérisé par son dérivé nitré fusible à 33°,5.

L'orthoéthylphénol a été isolé en passant par le benzoate, puis caractérisé par son dérivé bromé; voici comment on a opéré: le phénol retiré de la créosote possédant le point d'ébullition 203-204° a été transformé en benzoate. La portion du benzoate bouillant à 314-315° a été saponifiée. Le phénol, mis en liberté comme nous l'avons dit plus haut, a été rectifié, et le phénol bouillant à 203-204° a été mis à froid en présence d'un excès de brome. Le liquide jaune, plus lourd que l'eau, a été décanté; exposé sur une assiette, il a cristallisé du jour au lendemain. On l'a purifié par cristallisation dans l'acide acétique et précipitation par l'eau. On a obtenu ainsi un dérivé bromé fusible à 69°, identique à celui que l'on obtient en partant de l'orthoéthylphénol synthétique et en opérant dans les mêmes conditions.

La portion 207-208° est transformée en benzoate; celui-ci est rectifié; on prend la portion qui passe à 321° et on la saponifie. Le phénol obtenu ainsi, mis en présence d'eau et d'un excès de brome, donne un dérivé tribromé très facile à isoler à l'état de pureté par cristallisation dans l'alcool. Ce dérivé bromé fond à 179°.

Ces différents caractères appartiennent au métaxylénol 4.3.4, dont la présence se trouve ainsi démontrée dans la créosote.

La portion 218-219° est transformée en benzoate; on recueille ce qui passe à 326°, on en fait le dérivé tribromé en opérant en présence de l'eau et avec un excès de brome. Le dérivé bromé est mis à cristalliser dans l'alcool jusqu'à obtention de point de fusion constant; on arrive ainsi à obtenir pour le point de fusion 160°. Ces caractères appartiennent au métaxylénol 4.3.5.

Là s'arrêtent nos identifications.

La créosote renferme certainement encore d'autres phénols, mais le poids que celle-ci en renferme va en s'amointrissant. C'est ainsi que déjà la créosote ne renferme plus que 1 0/0 de métaxylénol 4.3.5. On a dû remarquer, au reste, que nous n'avons caractérisé ces trois derniers phénols que par un ensemble de propriétés et surtout par le point de fusion des dérivés bromés. Nous avons été contraints d'opérer ainsi, par la petite quantité de matière que nous possédions. La méthode des doubles benzoates sacrifie, en effet, une grande portion des produits, soit par éthérification incomplète, soit par rectification. Cette dernière conduit toujours à une perte énorme. Nous n'avons pas de corps pratiques pour dessécher les phénols, et même quand on opère avec un phénol sec, on est toujours obligé de sacrifier les premières portions à cause

de la production constante d'une petite quantité d'eau lors de la distillation.

En résumé, nous avons caractérisé dans la créosote de hêtre et de chêne les monophénols suivants :

| | |
|-------------------|--------------------|
| Phénol ordinaire, | Ortho-éthylphénol, |
| Orthocrésylol, | Métaxylénol 1.3.4, |
| Métacrésylol, | Métaxylénol 1.3.5. |
| Paracrésylol, | |

Isolement et diagnose des éthers monométhyliques des diphénols. — Les éthers monométhyliques des diphénols possèdent la propriété de donner avec les bases terreuses et alcalino-terreuses des sels peu ou pas solubles dans l'eau et dans l'alcool méthylique.

Les monophénols donnent dans ces conditions des sels généralement solubles. Cette propriété permet de les séparer.

Nous nous sommes servis de la strontiane pour effectuer cette séparation. La créosote est additionnée d'un excès de lait de strontiane. On laisse en contact vingt-quatre heures. On exprime à la presse, on délaye de nouveau le gâteau strontianique dans son poids d'eau, on exprime de nouveau. Enfin, on répète ce dernier traitement en employant de l'alcool méthylique en place d'eau.

Le gâteau strontianique est délayé dans l'eau et mis en contact avec de l'acide chlorhydrique concentré. L'attaque a lieu lentement. Au bout de vingt-quatre heures, on décante les éthers monométhyliques des diphénols qui se sont séparés et on les rectifie au tube Lebel-Henninger à 5 boules; au bout de 15 rectifications, on se trouve en présence de trois points fixes; l'un, vers 205°; l'autre, vers 220°; le troisième, vers 230°.

La portion, 205-206°, refroidie et amorcée avec un cristal de gayacol, cristallise lentement. On peut recueillir les cristaux, les essorer et les purifier par cristallisation dans l'éther de pétrole.

Ils fondent à 31-32°, bouillent à 205°.

Fondue et amorcée, la masse n'atteint, par cristallisation, que la température de 28°.

Fondue, sa densité à 0° est de 1.1534.

On peut encore caractériser cette portion en en faisant le carbonate. Pour cela, on dissout la portion 204-208° dans un excès de soude caustique en présence d'une quantité d'eau suffisante pour amener la solution, on y fait passer alors un courant d'oxychlorure de carbone jusqu'à ce que la majeure partie du produit dissous ait été précipitée sous forme d'huile. On arrête alors, la solution étant restée fortement alcaline, on laisse en contact vingt-quatre heures

en agitant de temps en temps. Le produit aqueux est épuisé à l'éther, celui-ci est distillé et le résidu est mis à cristalliser dans l'alcool à 95°. Le contact prolongé avec la solution alcaline est nécessaire, car il se fait probablement un dérivé monogayacolé du chlorure de carbonyle $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{O}-\text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{OCH}^3 \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$, qui réagit sur l'alcool avec élévation de température, en donnant probablement le dérivé éthylyé correspondant $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{O}-\text{C}^6\text{H}^4-\text{O}-\text{CH}^3 \\ \text{OC}^2\text{H}^5 \end{smallmatrix}$, ce qui diminue le rendement en produit cristallisé.

Le carbonate de gayacol fond à 86°, saponifié par la potasse alcoolique, il régénère le gayacol à l'état de pureté.

La portion 219-222° est traitée de la même façon. On obtient ainsi un carbonate, soluble dans l'alcool, très bien cristallisé, fusible à 143°. c'est le carbonate de créosol; celui-ci saponifié donne le créosol qui bout à 221-222° sous 765 millimètres. Il possède une odeur rappelant la vanille; il ne cristallise pas dans le chlorure de méthyle même refroidi par un courant d'air; il a pour densité à 0° : 1,1112.

La portion 229-232°, traitée de la même façon, donne un carbonate presque insoluble dans l'éther, et, par conséquent, facile à obtenir à l'état de pureté.

Ce carbonate donne dans l'alcool de longues aiguilles légèrement aplaties, fusibles à 108°,5. Saponifié, il donne un homocréosol qui bout à 229-230°; sa densité, à 0°, est de 1,0959; il possède une odeur très nette de girofle. Comme l'un de nous l'a établi, ce n'est autre chose que de l'éthylgayacol $(1)\text{C}^2\text{H}^5-\text{C}^6\text{H}^3 \begin{smallmatrix} \text{OCH}^3(3) \\ \text{OH} \end{smallmatrix} (4)$.

A côté de tous ces corps, la créosote renferme encore d'autres produits en quantités très faibles. Nous avons d'abord des dérivés sulfurés, probablement des thiophénols qui, possédant les propriétés des phénols, les accompagnent avec énergie. Les distillations sur l'oxyde de plomb, l'oxyde de mercure ou la poudre de zinc ne suffisent pas à les séparer complètement.

Il existe aussi un corps, ou peut-être une série de corps, qui possèdent la propriété de donner naissance à une matière bleue en présence de l'ammoniaque et de l'air. Si, en effet, dans la caractérisation du phénol ordinaire, on abandonne la solution ammoniacale à elle-même, on obtient, au bout de quelques jours, une liqueur d'un bleu extrêmement intense. On peut isoler cette matière colorante en entraînant le phénol par la vapeur d'eau: on trouve alors comme résidu une substance solide, bleue-noire à reflets bronzés, soluble

dans les alcalis, en donnant un bleu très intense et virant au rouge par les acides. Cette matière n'est pas le pittakalle, puisque nous n'avons pas en présence d'éthers méthyliques de phénols.

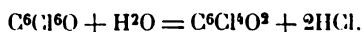
Sa formation la rapproche de l'orcéine (1); peut-être ce corps est-il formé par un dérivé analogue. Nous avons constaté que les phénols commerciaux, vendus comme purs, et même le phénol synthétique donnaient cette réaction. Il faut ajouter qu'elle est lente à se produire, exigeant vingt-quatre ou quarante-huit heures, et qu'elle paraît d'autant moins intense que le phénol est plus pur.

Enfin, il peut exister à l'état de traces des propylphénols ou des composés correspondants et aussi un peu de cérulignol qui est peut-être un propylgayacol, complétant ainsi la série normale des dérivés du gayacol :

| | |
|------------------|---------------|
| Créosol..... | Méthylgayacol |
| Homocréosol..... | Ethylgayacol |
| Cérulignol..... | Propylgayacol |

N° 128. — Formation de quinone tétrachlorée au moyen de l'hexachlorophénol; par M. Et. BARRAL.

L'hexachlorophénol α , C^6Cl^6O , fondant à 107° , se transforme dans plusieurs circonstances en chloranile ou quinone tétrachlorée, l'oxygène se substituant à Cl^2 par des réactions différentes qui peuvent être ramenées, en faisant abstraction des transformations secondaires, à la décomposition de l'hexachlorophénol par l'eau :



J'ai étudié le mécanisme de quelques-unes de ces transformations et me suis rendu compte de la pureté du chloranile obtenu, plusieurs de ces réactions permettant de préparer facilement et d'obtenir directement de la quinone tétrachlorée chimiquement pure, sans avoir à faire subir au produit obtenu d'autre purification qu'un simple lavage à l'eau.

La pureté du chloranile obtenu a été appréciée, dans la plupart des cas, par le dosage du chlore et par les caractères physiques qu'il doit présenter, d'après M. Graebe (2) : la quinone tétrachlorée chimiquement pure est inodore, fond à 290° (la colonne mercurelle étant complètement plongée dans le bain) en un liquide jaune

(1) M. Liebermann (*D. ch. G.*, t. 7, p. 1619) a montré que l'orcéine était un mélange de deux matières colorantes.

(2) *Lieb. Ann. Ch.*, t. 263, p. 1.

d'or, le chloranile ayant été mis au préalable dans de petits tubes qui sont fermés à la lampe au-dessus de la matière.

D'après M. Graebe, on peut considérer comme quinone tétrachlorée pure les échantillons de chloranile fondant au-dessus de 280° en un liquide jaune d'or, une trace d'impureté abaissant considérablement le point de fusion et communiquant à la substance liquéfiée une coloration rouge, brune et même noire. J'ai vérifié la parfaite exactitude des caractères physiques donnés par M. Graebe pour apprécier le degré de pureté d'un chloranile.

Action de l'eau.

De l'hexachlorophénol a été chauffé à 160-165° en tube scellé, pendant vingt-quatre heures, avec de l'eau distillée.

A l'ouverture du tube, il se dégage un mélange d'acide carbonique et d'acide chlorhydrique.

Le produit solide, jaune orangé, est traité par la ligroïne qui dissout de l'hexachlorophénol non attaqué et du pentachlorophénol; ce dernier, séparé mécaniquement, est purifié par plusieurs cristallisations alternativement dans la ligroïne et la benzine. Il reste des cristaux bien formés de chloranile.

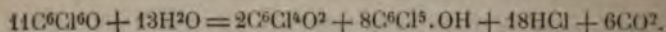
Le pentachlorophénol a été caractérisé par son point de fusion 185-186°, sa solubilité sans coloration dans la potasse (d'où HCl le précipite) et par le dosage du chlore :

| | Trouvé. | Calculé
pour C ⁵ Cl ⁵ .OH. |
|-------------|---------|---|
| Cl 0/0..... | 66.31 | 66.60 |

Le chloranile obtenu fond à 284-285° en un liquide jaune orangé; après sublimation, il fond à 290° en un liquide jaune d'or et contient :

| | Trouvé. | Calculé
pour C ⁶ Cl ⁴ O ² . |
|-------------|---------|---|
| Cl 0/0..... | 57.58 | 57.72 |

Les proportions relatives d'acide carbonique, d'acide chlorhydrique, de pentachlorophénol et de chloranile n'ont pas été déterminées exactement; toutefois, d'après les résultats que j'ai obtenus approximativement dans une expérience, il est probable que la réaction se passe suivant l'équation



Après vingt-quatre heures à 160-165°, un quart seulement de l'hexachlorophénol a été transformé.

La réaction se produit, quoique très lentement, dès la température de 100°; en chauffant pendant trois jours de l'hexachlorophénol en poudre avec de l'eau à l'ébullition, au réfrigérant ascendant, j'ai constaté qu'environ un dixième de l'hexachlorophénol avait été décomposé.

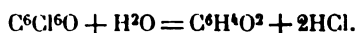
Action de l'acide sulfurique.

Acide sulfurique à 66°. — L'hexachlorophénol, chauffé avec de l'acide sulfurique à 66°, se décompose dès 80° en donnant du chloranile et de l'acide chlorhydrique.

Pour déterminer dans quelles conditions s'effectue cette réaction, 20 grammes d'hexachlorophénol pulvérisé et 50 grammes d'acide sulfurique à 66° sont mis dans un ballon communiquant avec un tube de Liebig contenant une solution de soude caustique.

En chauffant au bain-marie, la poudre se dissout peu à peu dans l'acide sulfurique et commence à se décomposer vers 80° en donnant un dégagement d'acide chlorhydrique et des cristaux jaunes de chloranile; le liquide devient jaune, puis jaune orangé, enfin rouge brun. A la fin de l'expérience, terminée en moins d'une heure, l'acide chlorhydrique est entraîné, par aspiration, dans le tube à boules.

La solution de soude contient 4^{gr},509 de chlore; la théorie donne 4^{gr},71 de chlore pour satisfaire à l'équation :



Le liquide contenu dans le ballon est rouge foncé, émet de légères fumées à l'air et tient en suspension des paillettes jaunes. En le versant dans l'eau, après refroidissement complet, on entend un bruissement assez intense, et il se précipite du chloranile impur, dont le poids, après lavage à l'eau distillée et dessiccation, est de 16^{gr},25 (la théorie donne 16^{gr},34).

Dans cette réaction, une très petite quantité de chloranile a été transformée en dérivés de coloration rouge. Si l'action de l'acide est prolongée plus longtemps, ou si la décomposition s'effectue à une température plus élevée, la proportion de chloranile obtenu diminue; après six heures à 120°, j'ai obtenu seulement 15^{gr},25 de chloranile très impur, au lieu de 16^{gr},34.

Le chloranile obtenu est non seulement fort impur, mais très difficile à purifier, soit par dissolution et cristallisation, soit par sublimation. Ce chloranile, sublimé deux fois, est jaune très

légèrement orangé, possède une odeur désagréable, fond à 266-270° en un liquide noirâtre et contient :

| | Trouvé. | Calculé
pour $C^6Cl^{10}O^2$. |
|-------------|---------|-----------------------------------|
| Chlore..... | 57.33 | 57.72 |

Dans la réaction, il ne se produit ni chlore libre, ni anhydride sulfureux.

En chauffant au bain-marie bouillant, pendant plusieurs heures, de l'hexachlorophénol pulvérisé avec une grande quantité du même acide sulfurique à 66°, afin que la petite quantité d'eau qu'il contient en plus de SO^2H^2 soit suffisante pour la transformation, tout l'hexachlorophénol est changé en chloranile pur, jaune d'or, sans odeur, fondant à 288-290° en un liquide jaune orangé.

L'acide sulfurique à 66°, additionné de 1 à 2 0/0 d'eau, employé dans la proportion de 50 grammes pour 20 grammes d'hexachlorophénol pulvérisé, donne du chloranile pur, fondant à 290° en un liquide jaune d'or, tandis que l'acide est faiblement coloré en jaune. La transformation est beaucoup plus lente qu'avec l'acide à 66°; il faut chauffer pendant trois à quatre heures au bain-marie bouillant pour que la transformation soit complète.

Pour un acide sulfurique contenant une proportion d'eau plus considérable, la réaction est de plus en plus lente.

On peut donc préparer directement du chloranile pur, sans être obligé de lui faire subir une purification ultérieure, en chauffant au bain-marie, pendant quatre à cinq heures, de l'hexachlorophénol bien pulvérisé avec environ 5 à 6 fois son poids d'acide sulfurique à 66°, additionné de 1 à 2 0/0 d'eau. L'opération terminée, il suffit de verser le produit dans de l'eau, de recevoir le précipité sur un filtre, de bien le laver et le laisser sécher à la température ordinaire.

Acide de Nordhausen. — Dès la température ordinaire, le mélange d'acide de Nordhausen à 10 0/0 d'anhydride sulfurique et d'hexachlorophénol pulvérisé prend une teinte orangée qui devient rouge et enfin brune sous l'influence d'une faible élévation de température; il se dégage de l'acide chlorhydrique. L'opération terminée, le liquide refroidi est versé dans l'eau; il se précipite du chloranile très impur.

Dans la réaction, il ne se dégage ni chlore libre ni anhydride sulfureux, au-dessous de 100°.

Pour que l'acide sulfurique contenant de l'anhydride puisse produire de l'acide chlorhydrique, il faut que l'hydrogène soit emprunté à SO^2H^2 . Il se forme peut-être de l'anhydride sulfurique

ou des corps tels que le chlorure de sulfuryle, la chlorhydrine sulfurique, le chlorure de pyrosulfuryle, pour lesquels on ne connaît pas de réactions caractéristiques permettant d'en déceler de petites quantités dans l'acide sulfurique.

Action de l'acide chlorhydrique.

De l'hexachlorophénol en poudre est chauffé, pendant vingt-quatre heures, avec de l'acide chlorhydrique à 8 H²O, à l'ébullition, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, en communication avec un tube à boules contenant une solution de potasse.

Il se dégage du chlore, et le produit insoluble dans l'eau contient de l'hexachlorophénol non attaqué, du pentachlorophénol et du chloranile assez pur, fondant à 280-290° en un liquide jaune ambré :



La transformation est partielle et lente ; toutefois, elle est beaucoup plus rapide que la formation du chloranile, aux dépens de l'hexachlorophénol, sous l'influence de l'eau.

Action de l'acide azotique.

L'hexachlorophénol pulvérisé se dissout peu à peu dans dix fois son poids d'acide azotique fumant, à la température de 20-25° ; après vingt-quatre heures, on constate qu'il s'est formé des cristaux de chloranile, pendant que le liquide a pris une teinte brune orangée avec dégagement de vapeurs rutilantes et des produits chlorés de l'eau régale. Les cristaux augmentent peu à peu de grossueur, et la réaction est complète après trois ou quatre jours. Le chloranile obtenu se présente en cristaux bien formés, jaunes d'or, fondant à 287°-290°, en un liquide jaune d'or ; le dosage du chlore donne :

| | Trouvé. | Théorie
pour C ⁶ Cl ⁴ O ² . |
|-------------|---------|---|
| Cl 0.0..... | 57.80 | 57.72 |

En chauffant au bain-marie de l'hexachlorophénol pulvérisé avec quatre ou cinq fois son poids d'acide azotique fumant, la dissolution s'effectue rapidement, il se dégage d'abondantes vapeurs rutilantes contenant du chlore, surtout au-dessus de 70°, température à laquelle il commence à se déposer du chloranile en belles paillettes jaunes. La quinone tétrachlorée obtenue est moins pure que celle qui a été obtenue à froid ; elle fond à 281-284° en un liquide jaune orangé.

L'acide azotique ordinaire ne dissout pas sensiblement l'hexachlorophénol et n'a aucune action à froid, même après six jours de contact, ou bien à 100° après quelques heures.

En faisant bouillir pendant vingt-quatre heures, au réfrigérant ascendant, de l'hexachlorophénol pulvérisé avec de l'acide azotique ordinaire, il se forme lentement du chloranile très pur, fondant à 288°-290°, en un liquide jaune d'or. L'acide azotique possède une très forte odeur de chloropierine, formée aux dépens de l'hexachlorophénol ou du chloranile; en effet, le poids du chloranile obtenu est notablement inférieur à celui que l'on devrait obtenir d'après la théorie.

Au contraire, par l'acide azotique fumant à froid, et même à chaud, si la température ne dépasse pas 70 à 80°, on obtient un poids théorique de chloranile, et le liquide n'a pas l'odeur de la chloropierine.

L'acide chromique en solution aqueuse, même à l'ébullition, n'a aucune action propre sur l'hexachlorophénol; en solution acétique, il se forme du pentachlorophénol, sans chloranile.

Le permanganate de potassium en solution aqueuse et neutre ne donne pas de chloranile; on obtient seulement des traces des produits visqueux à odeur aromatique agréable.

(Travail fait au laboratoire de chimie médicale et pharmaceutique, à la Faculté de médecine de Lyon.)

N° 129. — Synthèse de dérivés hexaméthyléniques, triéthylcyclohexane-trione; par M. A. COMBES.

J'ai signalé (1), il y a plusieurs années, un produit de condensation du chlorure de butyryle (butanoyle), obtenu par l'action du chlorure d'aluminium sans l'intermédiaire d'aucun dissolvant. J'avais établi sa formule et son poids moléculaire, montré qu'il agit comme un acide en se dissolvant dans les alcalis et les carbonates alcalins; mais les sels résultants étant généralement incristallisables, je n'avais pu en fixer la formule avec certitude ni assigner une constitution certaine à l'acide lui-même.

J'ai repris cette étude, et voici les premiers résultats auxquels je suis arrivé.

Lorsqu'on additionne le chlorure de butanoyle parfaitement pur,

(1) *Ann. Chim. Phys.*, 6^e série, t. 12, p. 207.

de chlorure d'aluminium anhydre, il n'y a aucune action à la température ordinaire; mais vers 60°, il commence à se dégager abondamment et régulièrement de l'acide chlorhydrique; on prolonge l'opération jusqu'à ce que l'acide chlorhydrique recueilli représente la totalité du chlore que contient le chlorure de butanoyle.

Ce résultat est atteint au bout de deux ou trois heures si l'on a eu soin d'ajouter, par petites portions, une quantité suffisante de chlorure d'aluminium; la masse semi-fluide est alors fortement colorée, elle se solidifie par refroidissement, on la projette dans l'eau, et on rassemble l'huile lourde qui se dépose avec un peu de chloroforme. On soumet la solution chloroformique à la distillation, à l'air d'abord, puis dans le vide; on ne recueille presque rien jusque vers 200°; presque tout passe de 205 à 215° sous une pression de 12 millimètres; le produit distillé se solidifie au bout de quelque temps; par compression et par des cristallisations successives dans le chloroforme, on obtient une substance incolore parfaitement cristallisée, fusible à 107° et distillant alors à 216° sous une pression de 15 millimètres. Il est insoluble dans l'eau, très facilement soluble dans tous les solvants organiques. La formule de cette substance est, comme je l'ai montré précédemment, $C^{12}H^{18}O^3$; l'analyse donne :

| | |
|-----------------------|----------------------|
| Matière employée..... | 0,2471 ^{gr} |
| CO ₂ | 0,6195 |
| H ₂ O..... | 0,1927 |

soit en centièmes :

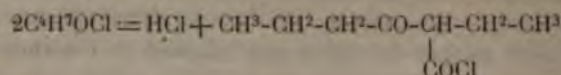
| | Trouvé. | Calculé
pour $C^{12}H^{18}O^3$. |
|--------|---------|-------------------------------------|
| C..... | 68.39 | 68.57 |
| H..... | 8.65 | 8.57 |

et sa formation est simplement exprimée par l'équation



Le résultat que l'on obtient est tout à fait différent si, au lieu d'employer le chlorure de butanoyle seul, on le dilue dans un grand excès de chloroforme; on obtient bien un dégagement d'acide chlorhydrique, comme précédemment, mais la réaction ne se termine pas aussi nettement, et après avoir traité par l'eau et épuisé au chloroforme, on recueille une forte quantité d'acide butanoïque inaltéré et un liquide d'odeur très agréable, bouillant à 144°, qui est la butyrene (heptanone 4).

Ceci montre que la réaction s'est limitée à 2 molécules de chlorure de butanoyle et qu'elles ont réagi de la manière suivante :



en donnant le chlorure de l'acide heptanone-4-méthylolique **3** qui, pendant le traitement par l'eau, se dédouble en acide carbonique et heptanone.

Si la dilution par le chloroforme a été suffisante, on ne retrouve plus que de très petites quantités du corps $C^{12}H^{18}O^3$, et il s'en forme d'autant plus que la dilution est moindre; en l'absence de dissolvant le rendement est très bon.

Le composé $C^{12}H^{18}O^3$ agit comme un acide monobasique vis-à-vis de la phtaléine et du tournesol; ses sels alcalins sont parfaitement neutres vis-à-vis de ces deux réactifs; il ne contient cependant pas d'oxhydyle, car il n'est attaqué ni par le chlorure d'acétyle, ni par le trichlorure de phosphore, ni par l'anhydride acétique; le perchlorure de phosphore ne l'attaque que lentement à froid et sans dégagement d'acide chlorhydrique.

Tous ces faits sont de nature à faire penser qu'il ne s'agit pas là d'une véritable fonction acide, mais bien plutôt d'une fonction analogue ou identique à celle des 1,3-dicétones.

On n'observe, en effet, aucune hydratation quand on dissout, soit à froid, soit même à 100°, la substance dans un grand excès de potasse aqueuse; on peut, après refroidissement, la reprécipiter par l'acide chlorhydrique avec ses propriétés et son point de fusion primitifs (1), ce qui écarte toute possibilité de la présence d'une fonction anhydride d'acide ou d'une olide.

Pour établir la constitution du corps $C^{12}H^{18}O^3$, j'en ai servi le procédé suivant: on chauffe la substance avec un excès (4 mol.) de potasse aqueuse peu concentrée (25 0/0), en tubes scellés, à une température de 150-160°, pendant deux heures. La solution, par-

(1) Analyse du produit régénéré de la solution alcaline :

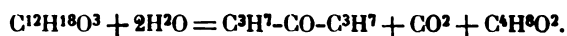
| | |
|-----------------------|--------|
| Matière employée..... | gr |
| CO ² | 0,1996 |
| H ² O..... | 0,5004 |
| | 0,1500 |

soit en centièmes :

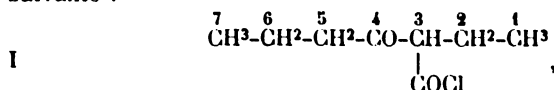
| | | |
|--------|-------|-------|
| C..... | 68.37 | 68.57 |
| H..... | 8.68 | 8.57 |

faitement limpide et homogène avant la chauffe, est restée claire et presque incolore après, mais s'est séparée en deux couches. Le contenu de plusieurs tubes ayant été réuni, on a décanté la couche supérieure liquide, très mobile, d'odeur agréable; lavée à l'eau, dans laquelle elle est complètement insoluble, et séchée sur le chlorure de calcium, elle a été rectifiée et bout à 144° ; elle possède toutes les propriétés de la butyrone (heptanone 4), avec laquelle elle a été identifiée par la formation de dinitropropane, suivant le procédé de Chancel.

La solution alcaline, séparée de la butyrone, acidulée par l'acide chlorhydrique, laisse dégager abondamment de l'acide carbonique; après addition de chlorure de calcium on épuise à l'éther. La solution éthérée, séchée et distillée, abandonne un liquide bouillant exactement à 162° et qui est identique avec l'acide butanoïque; il a été caractérisé par son point d'ébullition 162° , son analyse et sa transformation en sel de calcium, dont la solubilité décroissante, quand la température s'élève, est caractéristique de l'acide butyrique normal (butanoïque). Le dédoublement par la potasse aqueuse est donc exprimé par l'équation suivante :

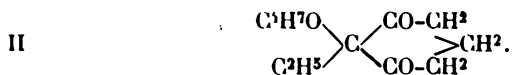


Si nous considérons que la condensation s'opère d'abord par la soudure de 2 molécules de chlorure de butanoyle de la manière suivante :



deux formules peuvent rendre compte de ce dédoublement :

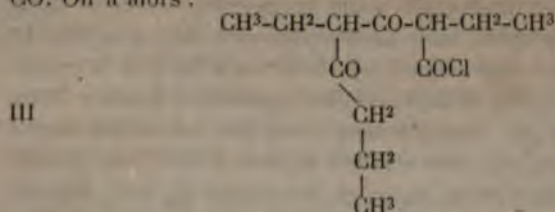
1° On peut supposer que la troisième molécule de chlorure de butanoyle vient réagir d'abord sur le carbone tertiaire (3) du composé précédent, ce qui conduit à la formule



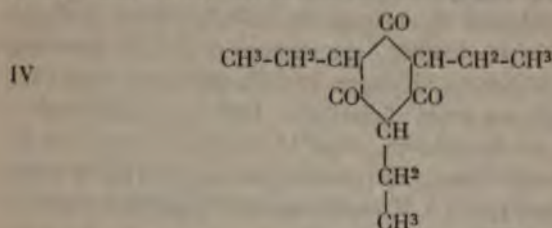
Mais un tel composé ne saurait agir comme un acide; on doit donc rejeter cette hypothèse.

2° La réaction de la troisième molécule de chlorure de butanoyle se fait non pas sur le carbone tertiaire, mais, comme il est bien plus naturel de le penser, sur le carbone secondaire (5), voisin du

CO. On a alors :

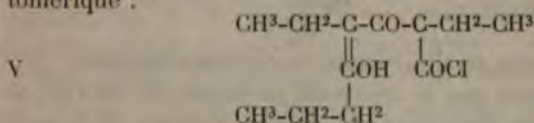


et l'élimination de la troisième molécule d'acide chlorhydrique se fait encore comme dans les deux phases précédentes, de sorte qu'on obtient une triéthylcyclohexane-trione symétrique :

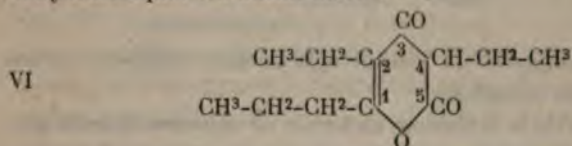


La rupture de cette molécule en un point quelconque de l'anneau hexaméthylénique conduit au dédoublement que j'ai obtenu par l'action de la potasse aqueuse, en butyrone, acide butanoïque et acide carbonique, sans aucun produit secondaire.

Il y a pourtant lieu d'examiner un troisième cas. Le composé intermédiaire (formule III) est un chlorure d'acide dicétonique ; or, un pareil composé peut agir, et particulièrement, vis-à-vis de la fonction chlorure d'acide, comme s'il possédait la formule tautomérique :



et, dans ce cas, l'élimination d'acide chlorhydrique se ferait entre le groupe alcoolique et le groupe chlorure d'acide, ce qui donnerait naissance à une fonction tout à fait semblable à celle de l'acide déhydracétique. On aurait alors :



une propyl-1-diéthyl-2.4-pyrone.

Une pareille formule rendrait également compte du dédoublement observé et possède encore une fonction acide : l'hydrogène du carbone 4 ; on doit cependant la rejeter pour deux raisons : les composés de cet ordre, pyrones et acide déhydracétique, subissent déjà à froid, très rapidement à 100°, une hydratation par les alcalis ou la baryte. Nous avons vu que notre composé résiste parfaitement à cette action.

En second lieu, cette formule nous conduirait à un composé ne pouvant échanger contre un métal alcalin qu'un seul atome d'hydrogène. Or, il n'en est pas de même du corps que je décris, car ses sels alcalins neutres, à la phtaléine, dégagent encore une quantité notable de chaleur quand on les traite par un excès d'alcali, en donnant des sels alcalins vis-à-vis de la phtaléine ; les quantités de chaleur dégagées seront déterminées ultérieurement. On peut tirer de ce qui précède un argument contre l'existence de la tautomérisation dans les composés répondant à la formule III.

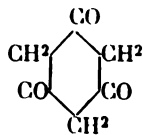
La seule formule qui rende compte de toutes les propriétés observées est donc la formule IV d'une triéthylcyclohexane-trione.

D'autres expériences viennent encore à l'appui de cette manière de voir.

1° *Action de la phénylhydrazine.* — A la température du bain-marie, le composé $C^{13}H^{18}O^3$ réagit sur 3 molécules de phénylhydrazine en donnant une trihydrazone solide, mais peu stable et très difficilement cristallisable.

La distillation avec un grand excès de poudre de zinc a donné une petite quantité d'un hydrocarbure bouillant à la température du triéthylbenzène symétrique ; mais on obtient en même temps de notables quantités d'autres hydrocarbures. On ne peut donc tirer de ce fait aucune conclusion bien certaine.

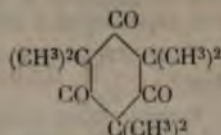
2° Il existe une substance, la phloroglucine, qui, d'après la synthèse qu'en a fait M. von Baeyer, doit être considérée comme la cyclohexane-trione



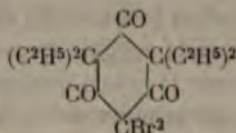
Elle se comporte dans toutes ses réactions comme le corps $C^{13}H^{18}O^3$. En effet, elle se combine aussi à 3 molécules de phénylhydrazine. La distillation avec la poudre de zinc donne des hydrocarbures variés, mais seulement des traces de benzène. Le chlorure ferrique ne donne de coloration avec la phloroglucine synthé-

tique que lorsqu'elle est en solution concentrée ; c'est ce qui arrive aussi dans le cas qui nous occupe.

M. Margulies (1) a montré que l'hexaméthylphloroglucine, dont la formule est



est dédoublée par l'acide iodhydrique fumant en diméthyl-2.4-pentane, provenant de la réduction de la diméthyl-2.4-pentanone 3, acide isobutyrique (méthylpropanoïque) et acide carbonique. MM. Herzig et Zeisel (2) ont fait voir aussi que la dibromotétréthylphloroglucine, dont la formule est



est décomposée par la potasse alcoolique en diéthyl-3.5-heptanone 4, acide carbonique et acide oxalique ; c'est une réaction toute semblable à celle que j'ai employée plus haut ; mais ces réactions paraissent beaucoup plus difficiles à provoquer ; aussi me suis-je proposé de voir comment se comportait la phloroglucine elle-même dans les conditions où j'ai opéré. J'ai chauffé à 160° de la phloroglucine en solution aqueuse avec un excès de potasse aqueuse étendue (25 0/0). Après deux ou trois heures de chauffe, la solution a bruni ; soumise à la distillation, les premières portions ont fourni de l'acétone ; la solution alcaline, acidulée par HCl, dégage de l'acide carbonique et renferme de l'acide acétique. Ce dédoublement, tout à fait parallèle à celui que j'ai observé avec le composé $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_3$, est très facile quand la potasse est suffisamment étendue ; on sait que la phloroglucine peut résister quelque temps à l'action de la potasse sèche en fusion ; mais le dédoublement que je viens d'indiquer se produit cependant et est sans doute la cause des mauvais rendements que donne la préparation de la phloroglucine par la résorcine et la soude fondue. Il résulte de ce qui précède que le composé obtenu par l'action du chlorure d'aluminium sur le chlorure de butanoyl est

(1) *Mon. f. Ch.*

(2) *Mon. f. Ch.*, t. 14, p. 376.

bien la triéthylphloroglucine (triéthyl-1.3.5-cyclohexane-trione 2.4.6). Je m'occupe actuellement de l'étude des produits d'hydrogénation et d'oxydation de cette nouvelle substance.

(Travail fait au laboratoire de M. Friedel, à la Sorbonne.)

N° 130. — Rectification; par M. ŒCHSNER DE CONINCK.

Le numéro du *Bulletin* du 20 mai, page 463, renferme un résumé incomplet de deux notes sur l'isomérisation des acides nitrobenzoïques que j'ai présentées à l'Académie des sciences en février et mars 1894.

La conclusion de ces deux notes confirme pleinement celle de mes trois notes sur l'isomérisation des acides amidobenzoïques, et je la rappelle ici, puisqu'elle est omise dans l'extrait visé :

Les isomères nitrobenzoïques, comme les isomères amidobenzoïques, se ressemblent deux à deux.

N° 131. — Recherches sur le latex de l'arbre à laque du Tonkin; par M. G. BERTRAND.

L'arbre à laque du Tonkin, le « cây-so'n » des Annamites, appartient, d'après Balansa, au genre *Rhus* de la famille des Anacardiacees (*R. succedanca*, L. fils). Dès qu'il atteint sa troisième année, on le met en exploitation : l'écorce du tronc est enlevée sur une très petite surface, et le suc laiteux qui découle de cette plaie mis en vase clos ; on décante la partie surnageante avec des cuillères et on la conserve dans des récipients en vannerie de bambous, rendus imperméables ; une feuille de papier, imprégnée d'huile de « persimmon » la protège contre l'action de l'air. Ainsi préparé, le latex sert, principalement en Chine, pour recouvrir les meubles de ce magnifique vernis qu'on connaît sous le nom de *laque*.

Ayant reçu du Tonkin (1), où les arbres à laque sont nombreux, une certaine quantité de ce latex parfaitement pur, j'en ai entrepris une étude dont voici les premiers résultats.

Le latex de l'arbre à laque, désigné sous le nom de « so'n-mat-dâu » dans le pays d'origine, ressemble à une crème épaisse, de couleur blond clair, presque blanche ; il n'a qu'une faible odeur, rappelant un peu l'acide butyrique, et rougit le papier bleu de tournesol.

(1) Grâce à la générosité de M. Lavot, que je suis heureux de remercier ici.

En flacons pleins et bien bouchés, il est susceptible d'une longue conservation; mais dès qu'il reçoit le contact de l'air, il brunit et se recouvre, en quelques minutes, d'une pellicule résistante, d'un noir intense, qui protège en partie le reste du latex.

La substance noire ainsi formée est remarquablement insoluble dans tous les dissolvants usuels, aussi bien dans l'eau acide ou alcaline que dans l'alcool, l'éther, le benzène, etc. C'est surtout en raison de ces propriétés que le latex doit ses usages, car il suffit, en l'appliquant, d'observer quelques précautions pour obtenir un enduit noir à la fois brillant et inaltérable.

Comment s'accomplit cette curieuse transformation? Au premier abord, la lumière n'intervenant pas, on pourrait croire qu'elle résulte d'une simple oxydation; je vais montrer qu'elle dépend aussi d'une action diastasique.

Mais il faut pour y réussir, séparer les éléments constitutifs du latex. On mélange donc celui-ci avec 4 à 5 fois son volume d'alcool; la diastase devient insoluble et ne peut agir, tandis que le principe générateur de la laque passe en dissolution.

On jette le tout sur une toile fine. Il reste un précipité volumineux qu'on délaye à plusieurs reprises dans l'alcool, en filtrant chaque fois, jusqu'à ce que le liquide de lavage cesse de se troubler par addition d'eau. Le précipité, devenu gris foncé au cours des manipulations, est ensuite repris par l'eau distillée froide; il s'y dissout, à l'exception d'un faible résidu noir qu'on sépare par le filtre et la liqueur est versée dans un grand excès d'alcool: la substance dissoute se précipite de nouveau; on la recueille et la dessèche dans le vide.

Elle est alors en fragments blancs et opaques et ne diffère des gommes solubles qu'en ce que sa solution aqueuse est beaucoup plus fluide. Par chauffage avec l'acide chlorhydrique concentré, en présence d'un peu d'orcine, elle donne une liqueur violette (1); oxydée par l'acide azotique de densité 1,2, elle fournit 24 0/0 d'acide mucique; enfin, par hydrolyse, elle engendre, en même temps que du galactose, une proportion plus considérable d'arabinose. J'ai reconnu ce dernier à l'aspect de ses cristaux et je l'ai caractérisé par son point de fusion et son pouvoir rotatoire.

C'est dans cette gomme, où l'analyse élémentaire ne décèle que des traces d'azote, que se trouve la diastase spéciale que je désignerai sous le nom de *laccase* (2); elle n'agit ni sur l'amidon, ni sur

(1) *Bull. Soc. chim.* (3), t. 6, p. 259.

(2) Il n'est pas encore possible d'affirmer si la gomme est la diastase ou si

le saccharose, l'amygdaline, le myronate de potassium ou la fibrine ; j'indiquerai plus loin son caractère distinctif.

Quant aux premières liqueurs alcooliques d'où le mélange de gomme et de laccase a été séparé, on les distille dans le vide, puis on agite le résidu avec de l'eau et de l'éther ; l'eau retient un peu de glucose, des sels minéraux, etc., tandis que l'éther s'empare du *laccol* ; on le décante et on l'évapore dans une atmosphère d'hydrogène.

On peut aussi séparer le *laccol* en le précipitant des liqueurs alcooliques par l'acétate neutre de plomb, lavant le précipité et le décomposant par le gaz sulfhydrique au sein de l'alcool ; on filtre pour séparer le sulfure de plomb, et la solution est distillée dans le vide.

Dans les deux cas, il reste un liquide huileux, épais, insoluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, le benzène et la ligroïne. On ne doit le manier qu'avec les plus grandes précautions, car des traces, même à l'état de vapeur, suffisent pour produire à la face, aux bras ou sur les mains une rubéfaction énergique, bientôt suivie d'une éruption miliaire ; un prurit intense et de la tuméfaction accompagnent les premiers symptômes. L'étude du *laccol* est par suite fort pénible, et j'ai dû l'interrompre en raison d'une extrême sensibilité individuelle (1). Je serai donc très réservé, dans cette première note, sur la nature chimique du *laccol*, me bornant à faire remarquer qu'il est très oxydable. Déjà, au contact de l'air, il prend une coloration rougeâtre, devient visqueux et finit, à la longue, par se résinifier ; mais c'est surtout en présence de la potasse et de la soude étendues, dans lesquelles il se dissout, que son oxydation est rapide ; elle ressemble à celle du pyrogallol : le liquide s'échauffe, verdit, puis devient noir d'encre ; on constate, en même temps, l'absorption d'une forte proportion d'oxygène. Par contre, l'ammoniaque l'assècle à peine. En solution alcoolique, il réduit instantanément le perchlorure de fer : le mélange verdit et dépose un dérivé métallique noir, amorphe ; par l'acétate de plomb, on obtient un précipité

le précipité est un mélange de gomme avec une petite quantité d'une substance diastasique azotée. Des recherches ultérieures trancheront peut-être cette question.

(1) En Chine, certains ouvriers laqueurs ont le corps recouvert d'ulcérations érysipélateuses, mais la plupart en sont exempts. L'habitude ne confère aucunement l'immunité et les plus vieux ouvriers, soumis aux vapeurs délétères, sont affectés de la même manière que les novices (d'après G. DUMOUTIER, *La laque et les huiles à laquer*, Hanoï, 1892).

blanc, devenant bleu verdâtre, puis noir, par oxydation lente. Toutes ces réactions rapprochent le laccol de certains phénols polyatomiques.

En résumé, l'alcool empêche la transformation du latex et fournit, d'une part, un précipité chimiquement identique aux gommés, qui contient la *laccase*; de l'autre, un liquide rubéfiant et très oxydable, le *laccol*. Dans le produit naturel, la gomme et la laccase sont dissoutes à la faveur d'un peu d'eau; le laccol est simplement émulsionné.

La composition du latex étant connue, il est maintenant facile d'établir que c'est par l'oxydation du laccol, sous l'influence combinée de la laccase et de l'oxygène gazeux, que s'opère la transformation de ce latex en laque proprement dite.

Pour cela, on précipite une solution alcoolique de laccol, comparativement par l'eau et par une solution aqueuse de laccase, faite à froid; on obtient ainsi des émulsions blanches, d'autant plus parfaites que la solution du laccol était plus étendue(1); mais, tandis que l'émulsion préparée avec l'eau se conserve sans altération apparente, celle qui renferme la laccase brunit presque aussitôt, et sa coloration passe rapidement au brun noir, surtout si on agite au contact de l'air. Avec une solution bouillie de laccase, il ne se produit aucune coloration.

Ces expériences démontrent l'intervention diastasique de la laccase. Réalisées en vases clos, en présence d'un volume connu d'oxygène, elles permettent de constater dans tous les cas l'absorption d'une partie de ce gaz; mais cette absorption est beaucoup plus rapide et plus importante du côté de la laccase; de plus, en l'absence du ferment, le laccol ne donne qu'une substance résinoïde, longtemps visqueuse et soluble dans l'alcool, et non le dérivé noir insoluble qui caractérise la laque.

Ce n'est pas seulement envers le laccol que la diastase de l'arbre à laque manifeste son action; elle se conduit d'une manière analogue envers l'acide gallique, le pyrogallol, le tannin, etc., mais la coloration varie suivant le corps phénolique employé; c'est ainsi qu'elle est verdâtre avec l'acide gallique, rouge brun avec le pyrogallol et brune avec le tannin. En comparant les volumes d'oxygène absorbés par une même quantité de solution d'acide gallique, additionnée ou non de laccase (non chauffée), on constate

(1) Il est plus commode et aussi exact d'employer une solution concentrée de laccol contenant un peu de saponine; celle-ci n'intervient nullement dans les réactions, mais favorise l'émulsion du laccol.

qu'après trente-six heures, la première solution a pris 10 fois plus d'oxygène que la seconde.

On peut donc, jusqu'à un certain point, comparer la laccase à la potasse et à la soude ; comme ces alcalis, la laccase favorise l'oxydation directe du laccol et des corps phénoliques ci-dessus désignés ; toutefois, son action s'exerce indépendamment de la réaction du milieu. Avec le laccol, par exemple, on peut, suivant qu'on ajoute quelques gouttes d'un acide ou une trace d'ammoniaque, obtenir une coloration brune ou noire ; mais cela n'est point dû à une action différente de la laccase, c'est parce que le corps insoluble qui s'engendre est naturellement brun, tandis que ses dérivés métalliques sont noirs : en acidifiant le mélange alcalin, quand la réaction est terminée, il devient brun ; inversement, le mélange acide devient noir quand on le sursature. Ces différences de coloration sont même un caractère très sensible de la réaction du milieu ; elles décèlent l'alcalinité due au carbonate de chaux.

On doit conclure de tous ces faits que *le ferment du latex de l'arbre à laque appartient à une nouvelle classe de diastases* ; alors que toutes celles connues jusqu'ici produisent des dédoublements avec fixation d'eau, la laccase favorise l'absorption directe de l'oxygène ; les premières sont des *diastases hydratantes* ; celle que je viens de signaler est une *diastase oxydante*.

J'ajouterai que la laccase est peut-être très répandue chez les végétaux ; je l'ai déjà retrouvée dans les gommés arabique et du Sénégal.

(Travail fait au laboratoire de chimie du Muséum.)

N° 132. — Recherche des traces de chlore ;
par **MM. A. VILLIERS et M. FAYOLLE.**

Nous avons indiqué dernièrement (t. 44, p. 537), un procédé permettant de caractériser l'acide chlorhydrique, en présence des acides bromhydrique et iodhydrique, fondé sur la formation de produits d'oxydation, par l'action, sur une solution d'acide d'aniline, du chlore mis en liberté à l'aide du permanganate de potasse et de l'acide sulfurique.

Cette réaction permet, en opérant ainsi que nous l'avons dit, p. 540, de déceler des quantités extrêmement faibles de chlore. Nous avons cependant constaté depuis que la sensibilité obtenue n'est pas constante et qu'elle est plus ou moins grande, suivant l'échantillon d'aniline employé pour la préparation du réactif.

Avec l'aniline pure et l'acide chlorhydrique, on obtient du noir

d'aniline, si le chlore est en grande quantité, une teinte brune et assez peu marquée, s'il n'y en a que des traces. Avec certaines anilines commerciales, au contraire, les quantités les plus faibles de chlore déterminent une belle coloration bleue, puis rouge, très intense. Nous avons donc été amenés à penser que cette dernière coloration devait être attribuée à des impuretés de l'aniline, ce qui nous a conduits à essayer séparément l'action du chlore sur les bases supérieures : toluidines et xylidines. Ces essais nous ont montré que les colorations que l'on peut observer avec les réactifs présentant la plus grande sensibilité, sont dues à la présence d'orthotoluidine dans l'aniline. En remplaçant l'aniline par l'orthotoluidine dans la préparation du réactif, on obtient, avec les chlorures, une magnifique coloration bleue devenant rouge violet à chaud ou à froid au bout de quelque temps.

Cette réaction est encore très nette avec une quantité de chlore inférieure à un dixième de milligramme. Il semblerait donc que l'orthotoluidine devrait être substituée à l'aniline. Mais l'emploi de ce corps présente un inconvénient. Le précipité bromé que l'on obtient avec les bromures, ne reste pas absolument blanc, même en l'absence complète du chlore, contrairement à ce qui a lieu lorsque l'on fait usage de l'aniline; mais il paraît se décomposer partiellement et se colore d'une manière sensible, surtout à chaud. Il est vrai que la liqueur séparée du précipité par filtration est à peu près incolore; cependant on peut encore observer une légère teinte; de même, la liqueur obtenue, lorsque l'on passe par le traitement à l'azotate d'argent, l'ammoniaque et l'hydrogène sulfuré, n'est pas complètement incolore. On voit donc que, si la substitution de l'orthotoluidine à l'aniline permet d'obtenir des colorations plus intenses avec une même quantité de chlore, elle peut en revanche laisser quelque indécision dans l'esprit, lorsqu'il s'agit de rechercher des traces extrêmement faibles de chlore, inférieures à un dixième de milligramme.

On peut facilement remédier à cet inconvénient en employant un réactif contenant à la fois de l'aniline et de l'orthotoluidine, soit :

| | |
|---|-------------------|
| Solution aqueuse saturée d'aniline incolore | 100 ^{cc} |
| Solution aqueuse saturée d'orthotoluidine..... | 20 |
| Acide acétique cristallisable | 30 |

Il ne se forme plus, dans ce cas, si le réactif est en excès (soit environ 5 centimètres cubes pour 1 décigramme du mélange des corps halogènes), de toluidine bromée, mais de l'aniline bromée,

stable et parfaitement blanche, en l'absence du chlore, et soit que l'on opère directement, soit que l'on passe par la précipitation à l'état de sels d'argent et le traitement par l'ammoniaque et l'hydrogène sulfuré, on n'observe jamais de coloration bleue ou rouge dans la liqueur. Ce réactif donnera, d'une manière constante, une indication très nette du chlore, lorsque la proportion de ce dernier sera égale à 1 milligramme et même un dixième de milligramme; en l'absence du chlore les résultats seront complètement négatifs.

L'action ménagée du chlore sur l'orthotoluidine pure, en solution acide, paraît être un moyen très simple et très rapide de préparer certaines safranines. Les matières colorantes violettes que l'on obtient présentent, en effet, tous les caractères de ces corps. L'addition de l'acide sulfurique concentré, les fait passer au bleu puis au vert. Cette dernière liqueur reprend sa couleur primitive, par addition d'eau. La seule différence que l'on constate, c'est l'absence de fluorescence dans les solutions alcooliques.

Inversement, l'action du chlore sur une solution acide d'aniline permet de caractériser rapidement, dans cette dernière, la présence de l'orthotoluidine, lorsque cette dernière y est contenue en proportion assez notable. L'addition de quelques gouttes d'eau de chlore détermine, en effet, une coloration brunâtre, si l'aniline est pure, bleue puis violette, en présence de l'orthotoluidine.

CHIMIE INDUSTRIELLE.

N° 133. — Observations à propos d'un travail de M. Lewes, sur une cause de perte de chaleur dans les chaudières (1); par M. SCHEURER-KESTNER.

D'après M. Lewes les facteurs essentiels du déchet entre la chaleur de combustion d'un combustible et la chaleur pratiquement utilisée sont : le rayonnement des surfaces, l'admission irrégulière de l'air, les incrustations; il y ajoute le refroidissement des flammes, venant, au contact de parois relativement froides des appareils d'évaporation. Le déchet total, dit-il, est de plus de 40 0/0 de la chaleur de combustion.

(1) *Bull. Soc. chim.*, juin 1894, p. 522.

Ces affirmations donnent lieu à plusieurs observations.

Le déchet, dans les chaudières modernes, c'est-à-dire montées comme on a l'habitude de le faire chez nous, sont loin de donner un déchet de calorique de 40 0/0. La constatation de la quantité de calorique passé dans la vapeur étant une opération des plus simples, il ne saurait se produire d'erreur sur ce point. Des expériences que j'ai faites en 1885 (2) ont établi que la vapeur produite dans une chaudière à trois bouilleurs, du type alsacien, suivie d'un réchauffeur dit Green, et chauffée au moyen de la houille d'Alten-dorf (Ruhr), comprenait 67,3 0/0 des calories produites par la combustion de la houille. Quelques années plus tard, en 1888, de nouvelles expériences, entreprises avec une houille anglaise (3), ont donné un nombre encore plus élevé, 72,5 0/0. Le coefficient attribué par M. Lewes au déchet total est donc exagéré; on peut le réduire de 40 à 30 0/0. Je fais abstraction des anciens et nombreux essais que j'ai faits de 1868 à 1870, en collaboration avec M. Meunier-Dollfus, et qui, sur quinze espèces de combustibles et avec des chaudières dont les réchauffeurs étaient moins puissants, ont donné un déchet variant de 43,6 à 32,8 0/0. Il est à remarquer que dans ces expériences toutes les causes de pertes de chaleurs ont été analysées et déterminées à l'exception de celle provenant du rayonnement. Dans la nomenclature des causes de déchet, donnée par M. Lewes, savoir : le rayonnement, l'admission irrégulière de l'air, les incrustations, il manque plusieurs facteurs importants : 1° les calories emportées par les gaz de la combustion à l'état de calorique sensible (température de ces gaz) et qui atteignent presque toujours 5 à 6 0/0 et quelquefois 8 à 10 0/0 ; 2° les calories emportées par les mêmes gaz à l'état de calorique latent (vapeur d'eau produite pendant la combustion et provenant de l'humidité du combustible) et qui atteignent, suivant la richesse de la houille en hydrogène, de 2 1/2 à 3 1/2 0/0 ; 3° les calories représentées par la fumée, fumée qui se produit sur la grille même de la chaudière ; enfin 4°, les calories perdues par suite de la formation de gaz combustibles non brûlés, sur la grille même.

M. Lewes attribue, selon moi, au contact des flammes avec les parois de la chaudière, des causes de pertes qui sont à chercher ailleurs. Mais, d'abord, observons que les faits sur lesquels se base M. Lewes sont connus depuis longtemps. L'expérience consistant à étudier la composition des gaz produits par une flamme plus ou

(2) *Bull. Soc. ind. de Mulhouse*, avril 1885.

(3) *Bull. Soc. chim.*, 1888, p. 419.

moins subitement refroidie n'est que la reproduction des mémorables expériences de Sainte-Claire Deville sur la dissociation.

On sait depuis plus de vingt-cinq ans que les produits gazeux d'une combustion encore imparfaite, subitement refroidis, fournissent des gaz combustibles, leur combustion s'étant trouvée interrompue ; ces faits, à propos de la formation de la fumée et de la présence simultanée de gaz combustibles et d'oxygène dans les produits gazeux de la combustion, ont été analysés dans un travail que j'ai présenté à la Société industrielle de Mulhouse, en 1868 (1). Il n'est pas jusqu'à l'expérience de M. Heumann, de 1876, citée par M. Lewes, qui n'ait été faite par moi à cette époque (1868). Voici, en effet, ce que j'ai relaté dans mon mémoire de 1868 : « Lorsqu'on introduit un tuyau métallique dans le courant gazeux (qui entoure une chaudière à vapeur) à peu de distance de la grille et que le tuyau est maintenu froid par un courant intérieur d'eau froide, il se dépose à sa surface du noir de fumée qui y persiste. Si l'on supprime le courant d'eau froide, le noir de fumée qui s'y était déposé disparaît, et le tube ayant atteint la température du milieu, il ne s'y forme aucun nouveau dépôt. » Et voici l'explication que je donnais : « Les gaz, dissociés (par la chaleur intense du foyer), rencontrent une surface froide ; le carbone, brusquement refroidi, s'y précipite ; il est dissous et transformé en acide carbonique par l'oxygène qui arrive de la grille (mélangé aux gaz de la combustion), dès qu'une température suffisante le lui permet. » Il faut rapprocher, pour avoir l'explication complète de la présence de gaz combustibles, à côté de l'oxygène, ce que je disais quelques lignes plus haut : « ... s'il y a un refroidissement brusque, comme cela peut arriver par le contact *avec les parois*, il se séparera du carbone à l'état de noir de fumée et il restera de l'hydrogène libre ; de là la présence de l'hydrogène libre dans les produits gazeux de la combustion, ainsi que celle d'hydrocarbures se reformant par ce que M. Sainte-Claire Deville a appelé *des recompositions partielles*. »

On voit que toute la théorie exposée par M. Lewes se trouve dans ce qui précède, y compris l'expérience du tube brusquement refroidi, avec cette différence, cependant, que, appuyés sur des analyses, nous sommes bien loin des 10 0/0 que, par hypothèse, M. Lewes admet pour représenter les pertes dues à la présence

(1) SCHEURER-KESTNER, Sur la composition des gaz provenant de la combustion de la houille (*Bull. Soc. ind. de Mulhouse*, janvier 1868 ; *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. 66, p. 1047-1220).

des gaz combustibles dans les produits de la combustion de la houille. Il est évident qu'une bonne analyse de ces produits gazeux, combinée avec l'analyse de la houille consumée, permet de calculer le déchet (en calories) provenant de la présence des gaz combustibles. Quant à la différence entre les rendements en vapeur de la houille et du coke, dans les expériences de M. Lewes, elle est surprenante; malheureusement, nous n'avons pas les détails nécessaires pour pouvoir nous rendre compte des éléments dont elle se compose. Nous n'avons remarqué cette anomalie ni dans nos propres expériences (1), alors que nous avons chauffé une chaudière, comparativement avec de la houille et du charbon de bois, ni dans les expériences entreprises à Munich, sur le chauffage par le coke et par la houille (2).

En résumé l'influence du contact de parois froides, ou moins chaudes, constatée par M. Lewes n'est autre chose qu'un effet de la dissociation et la mesure exacte de cette influence que M. Lewes cherche à évaluer hypothétiquement réside dans le dosage des gaz combustibles et le calcul des calories qu'ils auraient produites s'ils s'étaient combinés, faits et calculs connus depuis longtemps.

N° 134. — Perfectionnements dans l'industrie de l'acide sulfurique; par M. P. de BOISSIEU.

L'acide sulfurique est, comme on le sait, la matière première d'un grand nombre d'industries, mais il est dangereux à transporter, ce qui rend son approvisionnement coûteux et difficile; d'autre part, sa fabrication en tous lieux est presque impossible en raison des vastes emplacements et des grands capitaux qu'exige l'installation des chambres de plomb.

Les plus petites chambres produisent 1.500 kilogrammes d'acide par vingt-quatre heures, et leur établissement coûte au minimum 70.000 francs. Le coût des installations pour une production de 5 à 10.000 kilogrammes varie de 100 à 200.000 francs; de sorte qu'un industriel qui aurait la consommation de semblables quantités recule souvent devant la mise de fonds considérable qu'il aurait à effectuer pour les fabriquer.

On a depuis longtemps essayé de substituer aux chambres de plomb des procédés demandant une installation moins dispendieuse,

(1) SCHKURER-KESTNER et MEUNIER-DOLLFUS, *Bull. Soc. ind. de Mulhouse*, 1869.

(2) Recherches faites par la Société de recherches de Munich. Munich, 1870-1882.

mais les essais n'avaient jamais donné jusqu'ici de résultats satisfaisants.

Depuis peu, cependant, fonctionnent régulièrement de nouveaux appareils imaginés par M. E.-J. Barbier, lequel semble avoir résolu le problème.

L'appareil E.-J. Barbier se compose (*Fig. 1*) essentiellement de

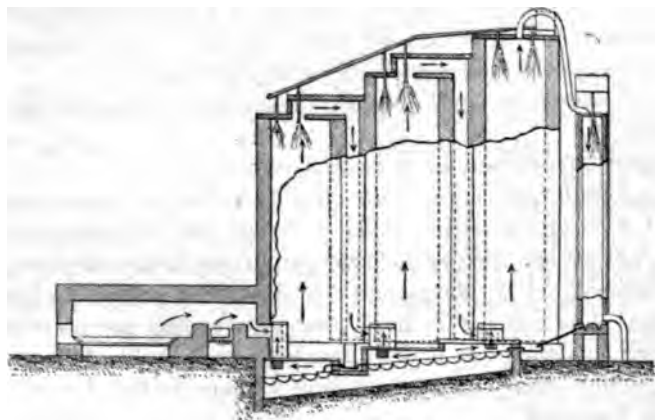


Fig. 1.

trois tours de réaction de dimensions variables, suivant la production pour laquelle il est établi ; ces tours construites en matériaux résistants aux acides mesurent respectivement dans le plus petit modèle (800 à 1.000 kilogrammes par jour) 5, 6, 7 mètres de hauteur et 1^m,50 carré de base.

Elles sont pourvues d'un revêtement extérieur en plomb de

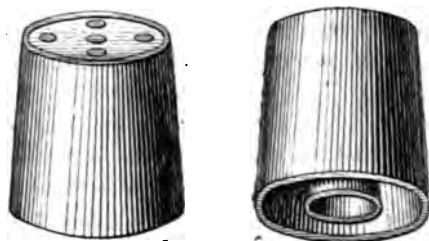


Fig. 2.

3 millimètres, pour parer aux fuites, et remplies de cellules spéciales (*Fig. 2*), également en matériaux résistants aux acides ; ce remplissage a pour but de favoriser le contact intime des molécules

réagissantes par la surface considérable qu'il développe (70 mètres environ par mètre cube de remplissage).

A la base de l'appareil se trouve un four portant les bassines dans lesquelles l'acide sulfurique formé se concentre au fur et à mesure de sa production.

Ces bassines sont disposées en cascade depuis la dernière tour jusqu'à la première, de telle sorte que la concentration soit méthodique, et elles sont chauffées de la façon la plus régulière par les gaz sulfureux à leur sortie du four à pyrite. — Une disposition spéciale permet de nettoyer aisément les carnaux.

L'acide sulfurique coule continuellement de la dernière bassine à 58°-60° B.

L'appareil fonctionne de la façon suivante :

Le gaz sulfureux, après avoir chauffé le four à concentration, entre à la partie supérieure d'une tour spéciale, dite tour de douçage, qui est arrosée par de l'acide sulfurique fort, exempt de produits nitreux, et y abandonne les dernières poussières qui le souillent; il en sort par la base pour être amené par un conduit extérieur au sommet de la deuxième tour, où il circule de la même façon comme aussi dans la troisième et dans le Gay-Lussac qui termine l'appareil.

La première tour de réaction est arrosée par de l'acide nitrique faible et de l'eau, et les autres par les petites eaux sulfuriques de la concentration de l'acide de 60° à 66° B. Grâce à ce dispositif, il se fait dans chaque partie du système, une production intensive d'acide sulfurique qui coule à la base de chaque tour, d'où il se déverse continuellement par trop-plein dans les bassines du four adjacent.

Dans ces bassines, en même temps que la concentration de l'acide, s'opère également sa dénitrification, et les vapeurs aqueuses et nitreuses produites retournent, par appel direct, grâce à un dispositif spécial, dans chaque tour où elles participent de nouveau aux réactions.

Comme on le voit, les éléments nécessaires à la transformation de l'acide sulfureux sont introduits par le haut et par le bas.

Outre leur prix peu élevé en regard des frais considérables qu'exige l'établissement des chambres de plomb, et le peu de place qu'ils occupent (70 à 100 mètres de superficie suivant la production), les appareils Barbier présentent certains avantages appréciables.

C'est ainsi que, tandis que l'acide recueilli au Glover dans le procédé des chambres est toujours souillé, le nouvel appareil four-

nit un acide constamment pur, limpide et exempt de vapeurs nitreuses. Cet acide que l'on recueille immédiatement à 60° B, sans travail supplémentaire, n'étant jamais en contact avec le plomb, n'est pas souillé comme celui des chambres. Enfin, les introductions spéciales de vapeur sont inutiles, de sorte que la conduite et l'usage d'un générateur se trouvent supprimés.

En ce qui concerne le rendement, il est au moins égal à celui des chambres, et le prix de revient ne dépasse pas celui de l'ancien procédé.

Un point également intéressant est que l'appareil Barbier fonctionne à températures élevées toujours supérieures à 50° en queue, et allant jusqu'à plus de 90° en tête, alors que dans la marche des chambres, la température varie entre 40° et 60°; il résulte de ce fait qu'il peut être établi dans les pays chauds, sans perdre aucun de ses avantages.

Au point de vue théorique, on sait qu'un des principaux arguments émis contre la théorie de Péligot, d'après laquelle c'est l'acide nitrique continuellement régénéré qui oxyde l'acide sulfureux, est que l'acide nitrique dilué n'est pas altéré par l'acide sulfureux à la température ordinaire, mais seulement à une température variant entre 60° et 80°, laquelle n'est jamais atteinte dans le travail des chambres. Or, dans le nouveau procédé, la température est continuellement supérieure à 60° et atteint 90° et même à 100°; il se pourrait donc que les réactions qui y donnent naissance à l'acide sulfurique soient différentes de celles qui se passent dans les chambres.

Quoi qu'il en soit, l'appareil Barbier constitue un progrès important dans l'industrie de l'acide sulfurique, car il permettra d'en vulgariser, pour ainsi dire, la fabrication.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Sur des combinaisons du bioxyde et du bisulfure de molybdène avec les sulfures alcalins; E. PÉCHARD (C. R., 1894, t. 118, p. 804). — L'hydrate de bioxyde de molybdène, obtenu par Berzélius en réduisant l'acide molybdique au moyen du molybdène, peut être aussi préparé par un des procédés suivants :

1° Un molybdate alcalin dissous dans un excès d'acide chlor-

hydrique est mélangé d'iodure de potassium. Une ébullition prolongée met de l'iode en liberté, et la liqueur rouge ainsi obtenue, traitée par un alcali, abandonne de l'hydrate de bioxyde de molybdène;

2^o En électrolysant une dissolution de molybdate d'ammonium dans l'acide chlorhydrique ou l'acide oxalique, on obtient également une dissolution acide de bioxyde de molybdène.

Si l'électrolyse est faite à chaud en liqueur fortement ammoniacale, il se dépose sur l'électrode négative un enduit brun qui n'adhère qu'imparfaitement.

Ce dépôt très long à se former, n'est pas de l'hydrate sesquimolybdique, comme l'a indiqué Smith (*Bull.* t. 35, p. 178), qui s'en est servi pour le dosage électrolytique du molybdène, mais l'hydrate $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Le précipité floconneux jaune obtenu par l'un des procédés précédents est bien du bioxyde de molybdène, ce qu'il est facile de constater en l'oxydant par une dissolution titrée de permanganate de potassium.

I. *Action du bioxyde de molybdène sur le cyanure de potassium.* — Le bioxyde de molybdène se dissout très facilement dans une dissolution de cyanure de potassium qui devient alors très alcaline. La liqueur ainsi obtenue est d'un beau bleu et, après concentration, abandonne des aiguilles bleues qui constituent une combinaison du cyanure MoO_3Cy_2 avec le cyanure de potassium.

Pour enlever les traces d'alcali interposé entre les cristaux, on laisse digérer ce corps dans l'alcool qui ne le dissout pas sensiblement. Ce sel est très soluble dans l'eau et sa dissolution bleue est stable en présence des alcalis. Sa composition correspond à la formule $\text{MoO}_3\text{Cy}_2 + 2\text{KCy}$.

La dissolution de ce cyanure double, traitée par un acide étendu, prend une coloration brune. Les acides concentrés la décomposent avec dégagement d'acide cyanhydrique et formation d'un précipité brun gélatineux qui, soustrait immédiatement à l'action de l'acide par des lavages à l'eau et desséché dans le vide, correspond à la formule MoO_3Cy_2 . Si on laisse ce corps au contact de l'acide, surtout à chaud, il se décompose, abandonne de l'acide cyanhydrique et comme produit final donne une dissolution contenant du bioxyde de molybdène. Cette réaction caractéristique a permis de faire l'analyse de ce composé et d'y doser le cyanogène et le bioxyde de molybdène.

La dissolution bleue du cyanure double donne avec les sels des métaux lourds des précipités diversement colorés qui peuvent

servir à caractériser ces métaux. Le précipité est blanc bleuâtre avec les sels de plomb ; il est brun clair avec les sels de cuivre, bleu verdâtre avec les sels mercuriques et brun foncé avec les sels d'argent. Le précipité brun obtenu avec les sels d'argent correspond à la formule $\text{MoO}^3\text{Cy}^3 + 2\text{AgCy}$.

II. *Combinaison du bisulfure de molybdène avec le cyanure de potassium.* — Une dissolution acide de bioxyde de molybdène traitée par l'hydrogène sulfuré donne un précipité brun rougeâtre de bisulfure de molybdène. Ce précipité desséché et chauffé dans un courant d'hydrogène ne perd pas de poids et présente bien les caractères du bisulfure. Le bisulfure fraîchement préparé se dissout facilement à chaud dans le cyanure de potassium en donnant une liqueur colorée en vert foncé qui, par évaporation, abandonne un sel analogue à celui qui vient d'être décrit. Ce composé peut être préparé très facilement en faisant bouillir avec un excès de cyanure de potassium une dissolution de sulfomolybdate de potassium. La liqueur, d'abord rouge, passe au vert et abandonne par refroidissement une masse noire formée de fines aiguilles ayant pour formule $\text{MoS}^2\text{Cy}^2 + 2\text{KCy}$.

Ce sel, traité par les acides à chaud, abandonne de l'acide cyanhydrique, et il reste du bisulfure de molybdène.

La dissolution verte du cyanure sulfuré est précipitée par l'alcool et donne, avec les sels des métaux lourds, des précipités de couleur caractéristique, verte avec les sels de plomb, rouge avec les sels d'argent et brune avec les sels de cuivre.

C'est le bioxyde de molybdène qui donne avec les sulfocyanates la magnifique coloration rouge caractéristique des molybdates (*Bull.*, 1^{re} série, t. 10, p. 30.)

Un mélange de sulfocyanate et de molybdate acide de potassium, qui se colore en rouge au contact d'un acide énergique, prend seulement par l'acide acétique une teinte jaune foncé et abandonne par évaporation des prismes jaunes



Ce sel est décomposé par l'eau avec dépôt de trimolybdate potassique.

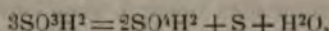
On peut obtenir un sel ammoniacal analogue, stable en présence de l'acide acétique, mais décomposable par l'eau,

Ces deux sels sont solubles dans l'acide chlorhydrique étendu, et la liqueur orangée ainsi obtenue donne la coloration pourpre caractéristique résultant de la formation de bioxyde de molybdène quand on lui ajoute du zinc ou de l'éther.

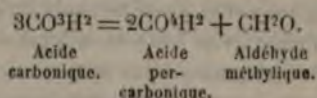
P. A.

Sur l'origine de l'eau oxygénée contenue dans l'atmosphère et dans les précipitations atmosphériques; A. BACH (*Monit. scient. Quesneville*, 1894, 4^e série, t. 8, p. 241; *D. ch. G.*, t. 27, p. 340). — Dans un récent mémoire sur le même sujet (*D. ch. G.*, t. 26, p. 3011), M. E. Schöne est amené à penser que l'eau oxygénée atmosphérique pourrait s'engendrer, au moins en partie, lors de l'oxydation à l'air, sous l'influence des radiations solaires, de divers principes essentiels exhalés par les plantes; de plus, il fait observer que la production maxima d'eau oxygénée se fait sentir précisément au mois de juillet, c'est-à-dire au moment où la végétation est la plus active.

M. Bach, sans discuter l'explication de M. Schöne et celles proposées par divers auteurs, en développe à son tour une autre dont voici, du reste, le résumé. Le détail s'en trouve exposé dans un mémoire antérieur relatif à l'assimilation de l'acide carbonique par les plantes à chlorophylle (*C. R.*, t. 416, p. 1145; *Monit. scient. Quesneville*, 1893, t. 7, p. 669-685). De même que l'acide sulfureux en présence de l'eau, sous l'influence de la radiation solaire, se décompose suivant l'équation



on peut supposer que, dans les mêmes conditions, l'acide carbonique subirait un dédoublement analogue :



l'acide percarbonique se détruisant aussitôt pour fournir de l'acide carbonique et de l'oxygène ou de l'eau oxygénée. Nous renverrons au premier mémoire pour l'indication des expériences qui ont permis de mettre en parallèle la décomposition de l'acide carbonique avec celle de l'acide sulfureux, et nous nous bornerons à dire que l'auteur, s'appuyant sur des observations de M. Noeltling, soumet une solution étendue de diéthylniline à l'action des rayons solaires en présence d'acide carbonique; dans l'obscurité ou en l'absence d'acide carbonique, la liqueur reste incolore, tandis que, à la lumière et en présence de cet acide, elle se colore en violet. Il dit que l'aldéhyde méthylque se combine à la diéthylniline pour fournir une leucobase, laquelle, en présence de l'acide percarbonique engendré simultanément, s'oxyde avec formation d'une substance colorante violette. L'oxygène libre ne suffit pas pour produire cette coloration.

L'eau oxygénée présente dans l'atmosphère résulterait du doublement de l'acide percarbonique, formé tout d'abord aux dépens de l'acide carbonique par les radiations solaires. Quant à l'aldéhyde méthylique engendrée en même temps, elle doit échapper à l'analyse, d'abord en raison de son instabilité, puis aussi parce qu'il n'existe pas de réactif assez sensible pour le reconnaître dans l'air. Du reste, l'eau oxygénée formée se décompose, elle aussi, pour la plus grande part, et la réaction inverse de celle qui nous occupe (oxydation de l'aldéhyde méthylique par l'acide percarbonique) tend à se produire spontanément.

Une autre origine pourrait encore être assignée à l'eau oxygénée atmosphérique ; on sait que ce peroxyde existe dans la sève des plantes. Il n'est pas impossible qu'une certaine quantité d'eau oxygénée soit exhalée par celles-ci, en même temps que la vapeur d'eau et les gaz.

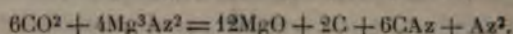
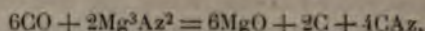
En terminant, l'auteur décrit une expérience faite en vue de préparer le percarbonate de sodium. Il fait passer un courant d'anhydride carbonique dans de l'eau tenant en suspension du bioxyde de baryum, le vase étant entouré de glace. Au bout d'une heure ou deux, le liquide a été décanté dans une allonge à robinet, bien refroidi, agité avec de l'éther refroidi, puis la liqueur éthérée filtrée rapidement à la température de 0°, recueillie dans un ballon fortement refroidi et traitée lentement par une solution alcoolique de soude également bien refroidie. Il s'est déposé, sous forme de lamelles nacrées, un corps qui contenait à la fois de l'acide carbonique et de l'oxygène actif, soluble dans l'eau avec production d'eau oxygénée. Malheureusement, dès qu'on cherche à le sortir du mélange éther et alcool, il se décompose avec dégagement de gaz, et il ne reste sur le filtre qu'une masse poreuse de carbonate de sodium ; en sorte qu'on ne saurait dire actuellement si l'on a affaire à du percarbonate de sodium ou bien à un mélange de carbonate et de peroxyde de sodium.

L. B.

Sur l'azoture de magnésium ; A. SMITHS (*Rec. des trav. chim. des Pays-Bas*, t. 12, p. 198). — M. Smiths a préparé l'azoture de magnésium, comme l'avaient déjà fait F. Buégleb, A. Geuther et S. Paschkowez Ny, en faisant passer un courant de gaz ammoniac sec sur de la poudre de magnésium chauffée dans un tube de verre. Le résultat obtenu est moins bon lorsqu'on remplace l'ammoniac par l'azote.

Le produit obtenu est amorphe, de couleur jaune ; il ne contient pas d'hydrogène. L'analyse conduit à la composition Mg^3Az^2 . Il ne

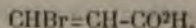
réagit pas sur l'alcool absolu à 140-160°, sur la glycérine, sur l'acide oxalique; il réagit sur l'urée. Avec l'oxyde de carbone et l'acide carbonique, à température élevée, il réagit suivant les équations :



Il réduit immédiatement une solution alcoolique de nitrate d'argent.

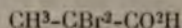
J. D.

Sur l'acide β -dibromopropionique (*β -dibromopropanoïque*); R. THOMAS-MAMERT (*C. R.*, t. 118, p. 652). — Cet acide, $\text{CHBr}^2\text{-CH}^2\text{-CO}^2\text{H}$, s'obtient par l'action de l'acide bromhydrique fumant, à 100°, en tubes scellés, sur l'acide 3-bromopropanoïque (*β -bromacrylique*), fondant à 115°:

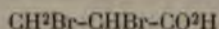


Par dissolution dans le benzène, décoloration au noir animal, et évaporation lente du dissolvant, on l'obtient facilement en cristaux incolores superbes.

Propriétés. — Cet acide fond à 71° (non corr.). L'acide de M. Friedel



obtenu par bromuration directe fond à 64°. Celui de M. Tollens



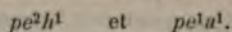
provenant du dibromure de l'alcool allylique, fond à 51 ou à 64°, suivant la modification stable ou instable. Ce nouvel acide fondant à 71° est donc l'acide 3-dibromopropanoïque, le brome s'étant fixé lors de l'addition loin du groupe CO^2H .

L'action de la potasse alcoolique confirme cette constitution. On retombe en effet de nouveau sur l'acide β -bromacrylique fondant à 115°, par enlèvement de HBr . Or, dans ces enlèvements, c'est le brome en β qui part, ce qui exige donc dans l'acide dibromopropanoïque envisagé, deux atomes de brome dans cette position β .

Il cristallise dans le système orthorhombique.

Les cristaux se rapportent à un prisme orthorhombique sur lequel on observe toujours les faces p^1 et des facettes e^1 . On trouve, en outre, tantôt les faces h^1 , tantôt des faces a^1 .

Les cristaux observés présentent les deux combinaisons :



Par suite d'un développement incomplet, la pyramide quadrangulaire inférieure disparaît parfois presque complètement. Les cristaux prennent alors l'apparence de troncs de pyramide à base quadrangulaire

Angles observés :

| | |
|------------------------------|----------|
| <i>aa</i> ¹ | 109° 20' |
| <i>pe</i> ¹ | 137,30 |
| <i>ee</i> ¹ | 85 |
| <i>pa</i> ¹ | 109,27 |

Rapport des axes :

$$a : b : c :: 0,649 : 1 : 0,916.$$

P. A.

Action des halogènes sur l'homopyrocatechine; H. COUSIN
(*C. R.* 1894, t. 118, p. 809). — *Action du chlore.* — On dissout 5 grammes d'homopyrocatechine dans 50 centimètres cubes d'acide acétique cristallisable et on fait passer un courant de chlore. Il se dégage de l'acide chlorhydrique, et il se dépose des aiguilles cristallines. On arrête le courant de chlore quand la liqueur se colore en rouge; les cristaux sont recueillis et purifiés par des cristallisations dans l'acide acétique étendu et en présence de quelques gouttes d'une solution d'acide sulfureux pour éviter leur coloration. Ce dérivé cristallise en fines aiguilles blanches se colorant en brun à la lumière: il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool l'éther, l'acide acétique bouillant, d'où il cristallise par refroidissement. Ces aiguilles constituent un hydrate et perdent très facilement leur eau de cristallisation dans le vide sur l'acide sulfurique: le corps desséché a pour formule $C^7H^3Cl^3O^2$; c'est donc l'homopyrocatechine trichlorée. Le point de fusion du corps anhydre est 179-180°; chauffé, il se volatilise, mais la plus grande partie est décomposée.

Si on continue l'action du chlore sur l'homopyrocatechine en ayant soin de maintenir la liqueur à une température suffisante pour faire entrer les cristaux en dissolution, la solution se colore en rouge foncé; par le refroidissement se déposent des lamelles cristallines rouge vif; ce corps qui est un produit de déshydrogénation de l'homopyrocatechine trichlorée, a pour formule $C^7H^3Cl^3O^2$: il correspond au dérivé obtenu par Zincke, en partant de la pyrocatechine tétrachlorée; on peut le considérer comme étant une orthoquinone trichlorée dérivée de l'homopyrocatechine; au lieu d'employer le chlore comme déshydrogénant, il est préférable de se servir d'acide azotique.

On dissout l'homopyrocatechine trichlorée dans un peu d'alcool absolu et on ajoute peu à peu un mélange à parties égales d'acide azotique de densité 1,40 et d'acide acétique cristallisable ; le liquide se colore en rouge foncé et le dérivé rouge se dépose ; les eaux-mères précipitées par l'eau en donnent une nouvelle quantité. On le purifie par cristallisation dans l'acide acétique à chaud ; ce dérivé se présente sous forme de lamelles cristallisées, microscopiques, d'un rouge vif ; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique à l'ébullition, son point de fusion est 97-98°.

Si on continue l'action du chlore sur l'homopyrocatechine, la solution se décolore peu à peu et reste finalement colorée en jaune pâle, il y a, dans ce cas, formation de dérivés plus chlorés, dérivés dont l'étude n'est pas terminée.

Action du brome. — On ajoute le brome sur l'homopyrocatechine solide jusqu'à ce qu'il ne soit plus absorbé. Le résidu est une masse pulvérulente grisâtre qu'on purifie par cristallisation dans l'acide acétique, en présence d'acide sulfureux. Le dérivé obtenu cristallise en longues aiguilles blanches soyeuses se colorant en brun à la lumière ; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique surtout chaud, son point de fusion est 162-164° ; il a pour formule $C^7H^3Br^3O^2$, c'est donc l'homopyrocatechine tribromée.

L'homopyrocatechine tribromée, chauffée avec un excès de brome, donne un corps rouge correspondant au dérivé chloré, c'est un produit d'oxydation qu'il est plus facile d'obtenir par l'acide azotique. On opère comme dans le cas du dérivé chloré ; quelques cristallisations dans l'acide acétique à chaud permettent d'obtenir le corps complètement pur ; il cristallise en lamelles microscopiques d'un rouge grenat plus foncé que le dérivé chloré correspondant ; insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther acétique à chaud, son point de fusion est 117 à 118° ; il a pour formule $C^7H^3Br^3O^2$, c'est donc une orthoquinone tribromée dérivée de l'homopyrocatechine ; dissous dans l'alcool et chauffé avec de l'acide sulfureux en solution, ce corps redonne $C^7H^3Br^3O^2$. L'action plus prolongée du brome sur l'homopyrocatechine n'a pas donné de dérivé plus bromé que le dérivé tribromé.

P. A.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE INDUSTRIELLE DU 4 JUILLET 1894.

Présidence de M. SCHEURER-KESTNER, président.

Sont nommés membres résidents :

M. Gaston AUDISTÈRE, pharmacien de 1^{re} classe, 20, rue de Rivoli, Paris ;

M. GEORGES, élève de l'Ecole de physique et de chimie, 38, rue Vidal, Paris.

Sont nommés membres non résidents :

M. BRISSONNET, pharmacien de 1^{re} classe, professeur suppléant à l'Ecole de médecine de Tours ;

M. VAN ROMBURGH, directeur du laboratoire de chimie de l'Etat à Fji-Keu-Meuh, près de Buitenzong (ile de Java).

M. LAUTH a déposé un pli cacheté à la date du 24 juin.

M. BOUVEAULT a déposé un pli cacheté à la date du 29 juin.

M. FRIEDEL présente une note de M. Hugo Schiff, sur l'acide tria³ cétylgallique, en demande de priorité vis-à-vis de notes parues dans le *Bulletin* et dues à M. Sisley et à M. Biétrix.

M. LE PRÉSIDENT montre à la Société un insecte hyménoptère, qu'il a déjà signalé en 1858 à l'Académie des sciences. Cet insecte est muni d'une tarière suffisamment puissante pour percer le plomb. Il a été trouvé, traversant une feuille de plomb, que l'on avait étalée sur des planches de sapin ; cet insecte a dû être déposé à l'état de larve dans le bois, et c'est pour s'échapper, quand il est arrivé à l'état d'insecte parfait, qu'il a creusé le plomb qui se trouvait au-dessus de lui. M. le Président a constaté plusieurs fois le même fait, pendant la construction des chambres de plomb.

La bibliothèque a reçu :

Le Seventh annual report of the agricultural experiment Station of Nebraska.

Le Bulletin international de l'Académie des sciences de Cracovie, mai 1894.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 135. — Sur la chaleur de combustion des principaux gaz hydrocarbonés; par MM. BERTHELOT et MATIGNON.

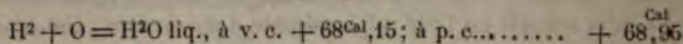
La chaleur de combustion des gaz hydrocarbonés a été mesurée par Dulong, Andrews, Favre et Silbermann, Berthelot et Thomsen, à plusieurs reprises, et a donné lieu à des déterminations voisines les unes des autres; mais avec des différences de quelques centièmes, dont la cause est due en partie à la pureté inégale des gaz, en partie aux méthodes d'expérimentation.

L'emploi de l'oxygène comprimé, dans la bombe calorimétrique, ayant apporté dans ces dernières méthodes un perfectionnement considérable, nous avons cru devoir reprendre la mesure de la chaleur de combustion des principaux gaz, en opérant avec le plus soin. Nous allons donner, sans discussion, nos résultats, que nous regardons comme les plus exacts qui aient été obtenus.

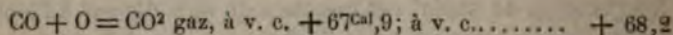
Le mode d'opérer est facile à décrire et signalé dans le *Traité pratique de calorimétrie chimique*, publié récemment par l'un de nous.

Nous avons opéré sur les gaz suivants :

Hydrogène.



Oxyde de carbone.

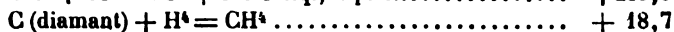
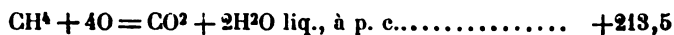


ce qui concorde parfaitement avec les expériences anciennes de l'un de nous, exécutées par combustion ordinaire (+ 68,17), et par détonateur (+ 68,28).

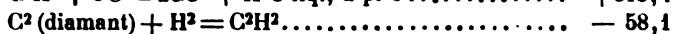
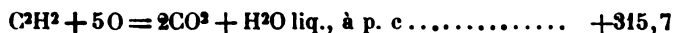
D'où résulte encore :



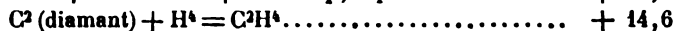
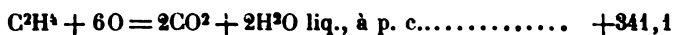
Formène.



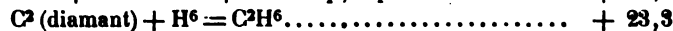
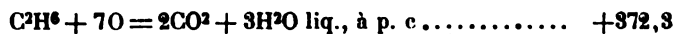
Acétylène.



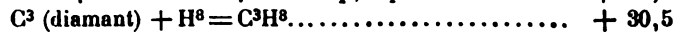
Éthylène.



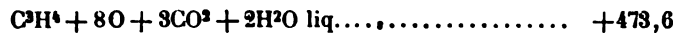
Éthane.



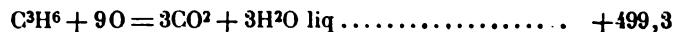
Propane.



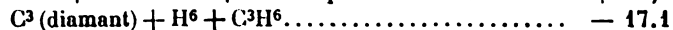
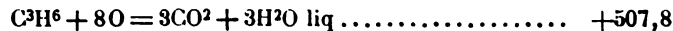
Allylène.



Propylène.



Triméthylène.



Ces nombres comportent diverses vérifications, qu'il est utile de signaler.

Comparons d'abord les *corps homologues*.

| | Chaleur | |
|---|----------------|---------------|
| | de combustion. | de formation. |
| Formène CH^4 | 213,5 | +18,7 |
| Ethane C^2H^6 | 372,3 | +23,3 |
| Propane C^3H^8 | 528,4 | +30,5 |
| Ethylène C^2H^4 | 341,2 | +14,6 |
| Propylène C^3H^6 | 499,3 | - 9,4 |
| Triméthylène C^3H^6 | 507,8 | -17,1 |
| Acétylène C^2H^2 | 315,5 | -58,1 |
| Allylène C^3H^6 | 473,6 | -52,6 |
| | 158,8 | +4,9 |
| | 156,1 | +7,2 |
| | 158,1 | +5,2 |
| | 158,1 | +5,5 |

D'après ces nombres, la différence des chaleurs de combustion des carbures homologues est sensiblement constante et voisine de 157 calories, nombre qui représente la différence moyenne des corps homologues, ainsi que M. Berthelot l'a montré en 1865 (*Ann. Chim. Phys.*, 4^e série, t. 6, p. 345). Tous les observateurs subséquents ont confirmé cette conclusion; la valeur absolue du nombre pouvant varier légèrement suivant les séries.

La différence des chaleurs de formation, qui en est corrélative, croît pareillement et à peu près régulièrement, de 5,5 unités environ.

On pourrait donc établir les formules suivantes, applicables aux carbures gazeux de constitution similaire :

| | Chaleur | |
|--|--|-----------------------------------|
| | de combustion
à pression constante. | de formation
(C diam., H gaz). |
| Carbures forméniques $C^{n+1}H^{2(n+1)+2}$.. | $213,5 + 157,5n$ | $+18,7 + 5,5n$ |
| Carbures éthyléniques $C^{n+2}H^{2(n+2)}$ | $341,2 + 157,5n$ | $-14,6 + 5,5n$ |
| Carbures acétyleniques $C^{n+2}H^{2n}$ | $315,5 + 157,5n$ | $-58,1 + 5,5n$ |

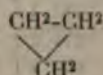
Soit maintenant le changement d'un carbure en son hydrure, avec diminution régulière de la capacité de saturation (c'est-à-dire des liaisons).

| | | Cal |
|-------------------|---|-------|
| Premier degré... | $C^2H^2 + H^2 = C^2H^4$ | +43,5 |
| | $C^3H^4 + H^2 = C^3H^6$ (propylène) | +43,2 |
| Deuxième degré... | $C^2H^4 + H^2 = C^2H^6$ | +37,9 |
| | $C^3H^6 + H^2 = C^3H^8$ | +39,9 |

Ce sont encore là des relations très régulières et qui témoignent de la précision des expériences.

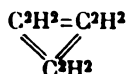
On voit, en outre, que la seconde hydrogénation dégage un peu moins de chaleur que la première. Les données sont trop peu nombreuses pour qu'il soit permis de généraliser les relations correspondantes, étant donnée la complexité de constitution croissante des carbures d'hydrogène.

C'est ce que montre tout d'abord l'étude du triméthylène. Ce carbure n'appartient évidemment pas à la série homologue de l'éthylène; aussi les chimistes ont-ils cru devoir le regarder comme répondant au type cyclique



prévu par les formules atomiques. Mais sa constitution véritable ne paraît pas d'accord avec une semblable formule.

D'après cette formule, en effet, le triméthylène devrait être un carbure relativement saturé, comparable au triacétylène, c'est-à-dire au benzène, sauf les doubles liaisons de cette dernière



Or, la saturation interne, qui répond aux liaisons du benzène et à la polymérisation expérimentale de l'acétylène, a pour effet de *diminuer l'énergie intérieure* du système, en proportion considérable; de façon à en réduire la chaleur de combustion, ainsi qu'il a été démontré par l'un de nous, dans son étude thermique comparative du benzène, du dipropargyle et de l'acétylène.

Le triméthylène, au contraire, a une chaleur de combustion supérieure de 7^{cal},7 à son isomère, le propylène normal; c'est-à-dire qu'il possède une *énergie interne supérieure*. Sa transformation directe en éthers propyloxy normaux est également imprévue et peu compatible avec la théorie cyclique.

N° 136. — Sur une méthode destinée à étudier les échanges gazeux entre les êtres vivants et l'atmosphère qui les entoure; par M. BERTHELOT.

L'étude des échanges gazeux entre les êtres vivants et l'atmosphère ambiante offre une grande importance dans une multitude de questions, telles que celles qui concernent la respiration animale et végétale, la fonction chlorophyllienne des plantes, etc. Elle a été faite d'ordinaire en extrayant et en analysant la totalité des gaz mis en rapport avec les êtres vivants dans un temps donné : ce qui offre de grandes difficultés expérimentales et expose souvent à entraver, ou à modifier les conditions de leur existence normale.

Tantôt on opère sur une capacité assez petite pour être disposée sur la cuve à mercure à la fin de l'expérience : ce qui n'est praticable que pour de faibles volumes de gaz et de petites quantités de matière.

Tantôt on va plus loin, et l'on extrait les gaz en faisant le vide dans l'appareil, au moyen d'une pompe à mercure ou d'une trompe : procédé sujet à toutes les difficultés que présente l'épuisement des gaz contenus dans des matières poreuses. En outre, on risque ainsi de faire périr les êtres vivants contenus dans la capacité, ou tout au moins d'altérer leur vitalité; surtout si l'on est conduit à élever la température pour extraire la totalité des gaz : et ce risque

ne permet guère de prolonger les expériences avec sécurité pendant un temps considérable.

Tantôt enfin, on cherche à extraire l'acide carbonique contenu dans le récipient; soit en l'entraînant par l'intervention d'un courant gazeux, ce qui est excessivement long, pour peu que l'on opère sur des capacités considérables; soit en soumettant les gaz renfermés dans une atmosphère limitée à une circulation continue à travers des vases absorbants, comme l'ont fait MM. Regnault et Reiset, dans leurs expériences sur la respiration. On remplace, d'ailleurs, l'oxygène absorbé par de l'oxygène pur dans le cours des opérations, soit d'une manière continue, soit de temps à autre; ce qui exige des dispositions assez compliquées.

J'ai eu recours à une méthode différente, méthode qui permet d'étudier la marche des phénomènes d'une manière continue et sans en troubler le jeu normal, et cela en opérant au sein de capacités suffisamment vastes pour que la vie animale ou végétale puisse se poursuivre dans des conditions faciles et uniformes.

L'exemple suivant, relatif aux feuilles des plantes, montrera comment cette méthode peut être appliquée. Il serait facile d'indiquer comment on opérerait si l'on avait affaire à des plantes entières, ou à des animaux; les principes de la méthode demeurant les mêmes.

Les feuilles sont disposées dans une capsule à fond plat, en couche très mince, le tout sous une grande cloche jaugeant 4^m,50 environ et ajustée sur une plaque de verre dépoli. Au bout de quelques jours, on fait passer lentement, bulle à bulle, par aspiration, un courant d'air pur et sec, introduit vers le centre de la cloche, et durant quatre à cinq heures; l'extraction des gaz sortants a lieu par la partie supérieure. On fait ainsi passer un volume d'air déterminé par le volume d'eau écoulée de l'aspirateur; et ce volume sera, par exemple, égal au volume de l'air contenu dans la cloche. On dose ensuite par pesée, au moyen de deux tubes renfermant de la potasse liquide et solide, l'acide carbonique contenu dans l'air extrait de la cloche. Cette opération sera répétée une ou deux fois par semaine, jusqu'à ce que la décroissance régulière du poids de l'acide carbonique contenu dans un même volume d'air indique qu'il n'y a plus production nouvelle de ce gaz; son développement étant arrêté, d'ailleurs, dans les conditions décrites, par l'effet de la dessiccation, qui suspend toute réaction vitale.

Or, la proportion de l'acide carbonique contenu dans la cloche, au moment de chaque épuisement, est facile à calculer, d'après la quantité extraite dans ces conditions. Soit, en effet, une cloche de

capacité V , exprimée en centimètres cubes, renfermant un poids total p d'acide carbonique. Introduisons au centre une bulle d'air représentée par v , nombre très petit par rapport à V , et admettons qu'elle se répande uniformément dans la masse; ce qui peut être admis, à partir de la seconde bulle au moins, et en moyenne, lorsque v est très petit et le courant gazeux très lent. Faisons sortir de la cloche un volume gazeux égal, v . Ce volume renferme un poids d'acide carbonique égal à $p \frac{v}{V}$, et il reste dans la cloche

$$p\left(1 - \frac{v}{V}\right).$$

Après la seconde bulle, il restera

$$p\left(1 - \frac{v}{V}\right)^2;$$

après la n^{e} ,

$$p\left(1 - \frac{v}{V}\right)^n;$$

chaque bulle représentant une fraction de centimètre cube répondant à l'écoulement de 1 ou 2 gouttes d'eau seulement.

Posons $nv = V$, ce qui répond à notre manière expérimentale de procéder (1); n étant très petit, on aura sensiblement

$$p\left(\frac{1}{3} - \frac{1}{6} + \frac{1}{36} - \frac{1}{120} \dots\right) = 0,368 \dots p;$$

et après m opérations de ce genre :

$$p(0,368)^m \text{ sensiblement.}$$

Le poids de la première dose d'acide carbonique extraite sera les 0,632 du poids initial, le poids restant dans la cloche en représentera les 0,368, c'est-à-dire $\frac{1}{3}(1 + \frac{1}{6})$ du poids extrait; le second poids extrait sera les 0,232 du poids initial, etc.; de telle sorte que, par chaque double épuisement, la quantité restante décroîtra à peu près suivant les puissances de la fraction $\frac{1}{3}$. Entre les quantités extraites dans deux opérations successives, le rapport devra être représenté par

$$\frac{1}{3}\left(1 + \frac{1}{10}\right).$$

(1) On pourrait évidemment adopter tout autre rapport; la méthode resterait la même.

Dans le cas où les poids observés s'écartent considérablement de ces poids, on peut en tirer des conclusions intéressantes. En effet, si l'acide carbonique obtenu dans la dernière extraction est en excès, c'est que les feuilles ont continué à émettre de l'acide carbonique; si, au contraire, il est en défaut, c'est que les feuilles ont conservé assez de vitalité pour décomposer l'acide carbonique sous l'influence de la lumière.

On peut étudier ainsi d'une manière continue la production de l'acide carbonique par la plante.

Il est clair que cette méthode s'appliquerait également au dégagement ou à l'absorption de tout autre gaz, en variant convenablement les procédés d'analyse.

Elle permettra d'étudier la respiration des animaux, en les mettant dans une capacité considérable par rapport à leurs dimensions propres, c'est-à-dire dans des conditions de vie normale, et sans les enfermer dans des espaces trop étroits et assujettis à des variations intermittentes de pression, qui troublent les phénomènes naturels. En un mot, cette méthode paraît susceptible de nombreuses applications physiologiques.

N° 137. — Sur l'azoture de baryum; par MM. BERTHELOT et MATIGNON.

L'azoture de baryum a été préparé en décomposant l'azothydrate d'ammoniaque dissous par un poids équivalent de baryte également dissoute et en évaporant à froid dans le vide, ce qui fournit de beaux cristaux bien définis anhydres. Nous en avons mesuré la chaleur de dissolution soit pour une molécule, $Az^6Ba = 221 - 7^{\text{cal}},8$.

N° 138. — Sur quelques sels de l'acide azothydrique; par MM. BERTHELOT et VIEILLE.

Azothydrate d'ammoniaque ou triazoture d'ammonium Az^3HAzH^3 .

Ce sel a été préparé d'après les indications de Curtius. Sa cristallisation dans l'eau donne de magnifiques cristaux, brillants et transparents, dont le maniement n'a pas paru offrir de dangers spéciaux. Il se sublime dès la température ordinaire en dose considérable dans le vide sec, en opérant sur le chlorure de calcium.

L'azoture d'ammonium a été soumis aux épreuves normales, destinées à en fixer les caractéristiques explosives.

Mesure des pressions en vase clos.

| | Densité
de
chargement. | Pressions. | $\frac{P}{A}$. |
|-------------------------|------------------------------|------------|-----------------|
| Azoture d'ammonium..... | 0,1 | 842 | 8420 |
| | 0,2 | 1961 | 1922
9610 |
| | 0,2 | 1884 | |
| | 0.3 | 3514 | 11713 |

Il résulte de ces nombres que les pressions de l'azoture d'ammonium sont voisines de celles du coton-poudre, dans les limites de nos expériences. L'allure du tracé recueilli à la densité de chargement 0,3, sous la pression maximum de 3514 kilogrammes, indique un mode de combustion lent, comparable à celui des poudres balistiques proprement dites.

Température de déflagration. — Les nombres ci-dessus conduisent à évaluer vers 1350-1400° la température de déflagration. Mais il y a lieu de considérer cette valeur comme un minimum, en raison de l'influence du refroidissement.

L'azothydrate d'ammoniaque constitue un explosif remarquable à un double point de vue, en raison de sa force et de sa basse température de déflagration.

Mode de décomposition. Analyse des gaz. — Les essais qualitatifs effectués sur les gaz provenant de la décomposition à la densité de chargement 0,1 ont montré que ces gaz se composaient d'ammoniaque, d'hydrogène et d'azote.

Les observations faites à la densité de chargement 0,2 ont montré de plus que le gaz ammoniac était liquéfié dans l'éprouvette, lorsque le système, après l'explosion, était revenu à la température ambiante.

Les trois analyses peuvent être représentées par les rapports suivants :

$3,20Az + 1,60H + 0,80AzH^3$ (densité de chargement 0,3),

$3,12Az + 1,35H + 0,88AzH^3$ (densité de chargement 0,2),

$3,11Az + 1,31H + 0,89AzH^3$ (densité de chargement 0,1).

Le mode de décomposition est donc voisin de celui qui correspond à la destruction de l'acide azothydrique, Az^3H , sans altération de l'ammoniaque qui lui était combinée.

En d'autres termes, le sel tend à se dissocier et l'acide azothy-

drique tend à se décomposer seul ; ce qui prouve que la température développée n'est pas suffisante pour décomposer notablement l'ammoniaque en ses éléments, au moins pendant le temps excessivement court de l'explosion.

Cette circonstance est d'ailleurs favorable au développement de la force explosive, parce que l'énergie développée par la décomposition isolée de l'acide azothydrique concourt surtout à la dissociation de l'acide et de la base, sans être dépensée en dose notable pour séparer les éléments de l'ammoniaque en azote et hydrogène, séparation qui absorberait $12^{\text{cal}},2$. Pour préciser, la séparation complète de l'azohydrate d'ammoniaque en ses éléments dégagerait $+ 19^{\text{cal}},0$, à la température ordinaire ; tandis que si le quart de l'azote demeure à l'état d'ammoniaque gazeuse, la chaleur dégagée montera à $+ 31^{\text{cal}},2$. A la vérité, une telle séparation complète en éléments augmenterait le volume des gaz ; mais cet accroissement est inférieur à celui que produirait, sur le système renfermant le gaz ammoniaque non décomposé, la chaleur dépensée dans sa décomposition : aussi qu'il résulte d'un théorème général établi par l'un de nous en 1871 (1).

Volume gazeux par unité de poids. — Le mode de décomposition observé correspond à un volume gazeux (réduit à 0° et $0^{\text{m}},760$) de 1148 litres par kilogramme. Ce chiffre est supérieur à celui que l'on obtient pour tous les autres explosifs connus. Le nitrate d'ammoniaque, en particulier, ne donne que $976^{\text{lit}},5$. Dans l'hypothèse d'une décomposition complète de l'ammoniaque, aux plus hautes densités de chargement le volume gazeux total s'élèverait même à 1488 litres ; mais la chaleur dégagée serait moindre.

Triazoture mercurique Az^6Hg (?)

Pour préparer ce corps, on a commencé par distiller l'azoture mercurieux, 20 grammes par exemple, avec la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour la saturation de l'oxyde de mercure, cet acide étant étendu de sept à huit fois son volume d'eau : ce qui a fourni une solution d'acide azothydrique. On a saturé ce dernier presque exactement avec de l'oxyde jaune de mercure, récemment précipité et bien lavé.

L'azoture mercurique se sépare alors en grande partie à l'état de poudre blanche. Cependant il est soluble dans l'eau, surtout à chaud, et il cristallise par refroidissement en belles et longues

(1) *Sur la force de la poudre, etc.*, 3^e édition, t. 1, p. 24.

aiguilles blanches. Mais il est fort explosif et l'étude a dû en être interrompue, par suite d'accidents graves survenus aux opérateurs.

L'azoture mercurique offre un certain intérêt en raison de son rapprochement avec le fulminate de mercure. En effet les deux corps renferment la même dose centésimale de mercure (en admettant la formule Az^6Hg) et leur décomposition fournit les mêmes volumes de gaz permanents.



Un calcul fondé sur des données probables, relatives à la chaleur de neutralisation et de dissolution de l'azoture mercurique, joint à la connaissance de la chaleur de formation de l'acide azothydrique et de l'oxyde de mercure, indique, pour la chaleur de décomposition de l'azoture mercurique, un nombre fort voisin de celui trouvé par nous pour le fulminate. Ajoutons encore que, d'après les données connus pour les volumes moléculaires des corps solides. les densités doivent être également voisines.

L'azoture mercurique doit donc être fort analogue au fulminate par ses propriétés explosives.

Triazoture mercurique Az^3Hg ou Az^6Hg^2 .

Ce sel s'obtient aisément en précipitant une solution aqueuse étendue de triazoture d'ammonium par le nitrate mercurique. Le précipité est lavé avec soin par décantation, avec de l'eau distillée et finalement sur le filtre, où on le recueille. Il ne renferme que des traces d'impuretés : moins de 0,01, provenant de l'hippuramide.

Mesure des pressions en vase clos. — Les pressions sont données par l'expression

$$P = \frac{2600\Delta}{1 - 0,2\Delta},$$

dans laquelle la force de l'azoture mercurique est égale à 2600, valeur voisine de celle de la poudre noire ordinaire.

Le tableau suivant permet de comparer les pressions observées et calculées.

| Densités
de
chargement. | Pressions | |
|-------------------------------|------------|------------|
| | observées. | calculées. |
| 0,1 | 327 | 265 |
| 0,2 | 537 | 541 |
| 0,3 | 736 | 829 |
| 0,4 | 1250 | 1130 |
| 0,5 | 1442 | 1444 |

Mode de décomposition. — Les gaz permanents, provenant de la décomposition et mélangés à l'azote pur de l'éprouvette, ont été analysés; ils ont fourni les chiffres suivants, dans deux expériences concordantes :

| | |
|-----------------------|--------|
| Azote..... | 94.97 |
| Acide carbonique..... | 0.14 |
| Oxyde de carbone..... | 2.90 |
| Hydrogène..... | 2.11 |
| Formène..... | 0.10 |
| | <hr/> |
| | 100.25 |

Volume gazeux. — La mesure du volume gazeux fourni par la combustion de 1 gramme de matière dans la même bombe, a donné 147^{cc},5 par kilogramme au lieu de 138^{cc},35 exigé par le mode de décomposition théorique. L'écart de 7 0/0 par excès observé correspond aux impuretés indiquées par l'analyse. L'azoture mercureux retient une petite quantité d'hippuramide qui altère sensiblement l'analyse gazeuse.

Chaleur de décomposition de l'azoture mercureux. — On a trouvé pour la chaleur dégagée à volume constant.

| | |
|---|-------------------------|
| Par kilogramme..... | ^{Cal}
298,7 |
| C'est-à-dire pour le poids Az ⁶ Hg ² = 484 ^{gr} .. | +144,6 |

N° 139. — Sur la sublimation des iodures rouge et jaune de mercure; par M. BERTHELOT.

On sait que l'iodure de mercure se présente sous deux états isomériques distincts, à l'état d'iodure rouge, stable à la température ordinaire, et à l'état d'iodure jaune, produit par l'action de la chaleur sur le précédent et stable à une température élevée; tous deux cristallisés.

Le dernier est susceptible de revenir aisément à l'état d'iodure rouge à la température ordinaire, notamment au contact de la moindre trace des cristaux d'iodure rouge. Cette transformation, produite sans le concours d'une énergie extérieure, s'explique parce qu'elle est accompagnée d'un dégagement de chaleur égale à + 30^{Cal},0 pour HgI² = 354^{gr}, d'après mes expériences (*Ann. Chim. Phys.*, 5^e série, t. 29, p. 241). On sait que chacun de ces deux iodures peut être séparé comme tel de certains dissolvants à la température ordinaire: l'iodure rouge étant obtenu par voie de précipitation et l'iodure jaune se séparant par refroidissement ou addition d'eau, de sa solution alcoolique.

Frankenheim avait même pensé que ces deux iodures, rouge et jaune de mercure, pouvaient exister tous deux à l'état de vapeurs isomériques : ce qui serait fort intéressant, à cause de la rareté des cas d'isomérisie gazeuse, en chimie minérale. Ce savant se fondait sur l'expérience suivante. Chauffons avec précaution sur une lame de verre un mélange de ces deux corps, en tenant une seconde lame de verre à une très petite distance et en opérant à une température assez basse pour que les cristaux rouges ne soient pas transformés ; il se condensera sur la lame supérieure un sublimé, renfermant à la fois des cristaux jaunes et des cristaux rouges (1).

L'expérience est, en effet, facile à répéter ; mais elle ne prouve pas l'existence des deux isomères à l'état de vapeurs. Sans doute, la condensation de l'iodure de mercure en vapeur donne naissance directement à l'iodure jaune ; mais il suffit du contact de la moindre trace de cristaux d'iodure rouge pour amener à l'état rouge l'iodure jaune. Or, si l'on examine les conditions de l'expérience précédente, il est facile de reconnaître qu'il est impossible d'éviter la projection des fines poussières de l'iodure rouge placé sur la lame de verre inférieure, ce qui enlève toute valeur à la conclusion. Il ne paraît donc exister sous forme gazeuse qu'un seul composé, l'iodure jaune ; ou plus exactement l'iodure de mercure, à la température et dans les conditions où sa vapeur se condense, produit immédiatement de l'iodure jaune, seul stable à cette température et qui subsiste après refroidissement. Mais son état devient instable à la température ordinaire, et, comme il arrive dans un grand nombre de sursaturations et d'états d'équilibre instables, le contact des cristaux normaux suffit pour déterminer la transformation.

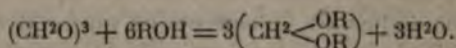
N° 140. — Action du trioxyméthylène et du perchlorure de fer sur les alcools de la série grasse ; par MM. TRILLAT et CAMBIER.

La plupart des homologues du méthylal ne sont pas connus, notamment les dérivés méthyléniques des alcools polyvalents et ceux des alcools non saturés. Nous avons cherché une méthode générale permettant de les préparer : nous avons eu de très bons résultats en faisant agir le trioxyméthylène et le perchlorure de fer sur les alcools dont on veut obtenir les dérivés.

(1) *Journ. f. prakt. Ch.*, t. 16, p. 1 ; 1839.

Nous avons choisi le trioxyméthylène de préférence à l'aldéhyde formique commercial, parce que celui-ci contient une notable quantité d'alcool méthylique, ce qui nous aurait donné des éthers mixtes d'une séparation difficile; l'emploi de l'acide sulfurique comme agent de condensation devient presque impossible pour la préparation de certains dérivés, parce qu'il donne, avec les alcools, des carbonisations. Quant au perchlorure de fer, nous n'avons pas établi son rôle d'une manière bien précise; il est à supposer qu'il est analogue à celui du chlorure d'aluminium.

Sous l'influence du perchlorure de fer, le trioxyméthylène se décompose en aldéhyde, lequel réagit sur l'alcool avec élimination d'eau. Sa réaction générale peut être exprimée ainsi :



On mélange le trioxyméthylène et l'alcool choisi en proportions équimoléculaires et on y ajoute de 1 à 4 grammes de perchlorure de fer. On chauffe dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant; la durée du chauffage varie de deux à dix heures. Le trioxyméthylène se dissout peu à peu (ce qui ne se produit pas en l'absence du perchlorure). Pour isoler le produit de la réaction, on peut employer l'un ou l'autre des deux procédés suivants, selon que l'alcool est soluble ou non dans l'eau. Dans le premier cas, on verse tout le produit de la réaction dans l'eau : celle-ci dissout l'alcool et laisse surnager l'éther qui est distillé et rectifié après décantation. Dans le deuxième cas, on décante l'eau provenant de la condensation et on procède à la distillation.

Le produit distillé se sépare généralement en deux couches dans le commencement de la distillation. On obtient ainsi de l'eau, de l'alcool, l'hydrate du dérivé et le dérivé anhydre en dernier lieu.

Les dérivés méthyléniques que nous avons obtenus par notre méthode sont des liquides incolores, d'odeur très agréable de fruits, s'accroissant lorsqu'on les agite avec de l'eau. A partir du dérivé propylique, ils sont insolubles dans l'eau, tous sont solubles dans l'alcool. Ils bouillent sans décomposition : presque tous sont plus légers que l'eau. Chauffés et distillés avec de l'eau, ils donnent des produits bouillant généralement beaucoup plus bas que l'alcool et que nous supposons être les hydrates correspondants, du moins les chiffres d'analyse s'accordent avec cette manière de voir.

Ils ont, à partir du dérivé propylique, la remarquable propriété

de dissoudre le soufre : le dérivé amylique le dissout abondamment. Les acides sulfurique et chlorhydrique les décomposent à la température ordinaire en régénérant le trioxyméthylène. Les acides étendus et à chaud agissent de même. Les alcalis et les carbonates alcalins ne paraissent pas les altérer.

Par oxydation, ils sont décomposés en formant l'aldéhyde correspondante à l'alcool dont ils dérivent.

Le chlore agit avec une extrême violence sur eux et peut donner lieu à des explosions.

Le brome réagit très vivement ; il se dégage de l'acide bromhydrique et l'on obtient des produits de substitution bromés.

Tous ces dérivés peuvent être caractérisés par la réaction du benzhydrol que l'un de nous a déjà signalée. Pour reconnaître la présence d'un de ces dérivés, on pourra procéder de la manière suivante. On le chauffe avec une dissolution de sulfate de diméthylaniline fortement acidifiée avec l'acide sulfurique. Le produit est alcalinisé par la soude et soumis à un entraînement violent de vapeur pour enlever complètement l'excès de diméthylaniline. On verse à froid le contenu du ballon sur un petit filtre, on lave rapidement à l'eau et on acidule le papier avec de l'acide acétique : en projetant du bioxyde de plomb, on provoque une coloration bleue intense qui est due à la formation du benzhydrol. Dans cette réaction, il est de toute importance de rectifier la diméthylaniline immédiatement avant de s'en servir et de la chasser complètement par le passage de la vapeur.

Il nous a paru intéressant de rechercher si le résidu méthylénique CH_2 était soudé de plus en plus fort à mesure que l'on s'élève dans la série des homologues. Pour cela, nous avons fait réagir la diméthylaniline sur les cinq premiers termes de la série méthylénique et nous avons pesé le tétraméthyldiamidodiphénylméthane obtenu. Tandis que le premier terme a fourni un rendement théorique, ce rendement a diminué d'une manière très sensible à mesure que l'on s'éloignait du méthylal, c'est-à-dire que la molécule a semblé être de plus en plus stable. On peut donc conclure par cette simple expérience que le résidu CH_2 est soudé de plus en plus fort à mesure que l'on s'élève dans la série méthylénique.

Nous avons expérimenté notre méthode :

- 1° Sur les alcools monovalents de la série grasse ;
- 2° Sur les alcools non saturés ;
- 3° Sur les alcools polyvalents.

N° 141. — Sur les éthers méthyléniques obtenus par l'action du trioxyméthylène et du perchlorure de fer sur les alcools; par MM. TRILLAT et CAMBIER.

I. — Dérivés des alcools saturés.

Éther diméthylque du méthylène $\text{CH}_2 \begin{smallmatrix} \text{OCH}_3 \\ \text{OCH}_3 \end{smallmatrix}$. — L'éther diméthylque du méthylène ou *méthylal* a été obtenu depuis longtemps par l'oxydation de l'alcool méthylique par le bichromate de potasse et l'acide sulfurique.

Ses propriétés ont été décrites par beaucoup d'auteurs, nous n'y reviendrons pas. Pour l'obtenir par notre méthode, on chauffe pendant huit à dix heures l'alcool méthylique avec la quantité théorique de trioxyméthylène et 30/0 de perchlorure de fer solide. On distille le produit de la réaction en recueillant tout ce qui passe jusqu'à 63°; on rectifie avec l'appareil à boules de Le Bel-Henninger; la portion qui distille entre 42 et 43° est constituée par du méthylal pur.

Sous l'influence des acides minéraux, le méthylal est facilement décomposé en fournissant à l'état naissant de l'aldéhyde formique ou un de ses produits de polymérisation. Cette propriété donne le moyen d'obtenir très facilement des produits de condensation méthyléniques en chauffant le méthylal avec un acide et le composé dont on veut avoir le dérivé. La condensation se fait avec élimination d'eau; elle a lieu entre 1 molécule de méthylal et 2 molécules du corps.

Cette méthode a été employée par Bayer pour l'obtention de plusieurs dérivés méthyléniques.

Il nous a paru intéressant de chercher si, dans la série des éthers que nous avons obtenus, tous pouvaient se prêter à cette réaction. Nos résultats ont été qu'ils pouvaient, en effet, être tous employés dans le but d'obtenir des produits de condensation, mais que le méthylal était celui auquel on devait donner la préférence. Cela a d'ailleurs été confirmé par l'expérience que nous avons citée plus haut et qui a permis de conclure que, dans la série des éthers méthyléniques, le CH_2 était soudé de plus en plus fort aux radicaux alcooliques.

Éther diéthylque $\text{CH}_2 \begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ + H_2O . — On l'obtient en grande abondance en chauffant pendant six heures dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant de l'alcool éthylique et du trioxyméthyl-

lène dans la proportion de 6 molécules d'alcool pour 1 de trioxyméthylène et 4 0/0 de perchlorure de fer. Après la fin de la réaction, il se forme deux couches; on verse le contenu du ballon dans de l'eau; la partie insoluble est constituée par l'éther diéthylique. On distille jusqu'à 78° et on rectifie en recueillant à part la portion comprise entre 74 et 75°.

Ce point de distillation différant légèrement de celui donné dans la littérature chimique, nous avons, pour vérifier la formule de ce corps, fait les deux analyses suivantes :

I.

| | |
|-----------------------|---------------------|
| Substance..... | 0,239 ^{gr} |
| CO ₂ | 0,443 |
| H ₂ O..... | 0,266 |

ou en centièmes :

| | |
|------------|-------|
| C 0/0..... | 50.54 |
| H 0/0..... | 12.30 |

II.

| | |
|-----------------------|----------------------|
| Substance..... | 0,2325 ^{gr} |
| CO ₂ | 0,520 |
| H ₂ O..... | 0,312 |

ou en centièmes :

| | Trouvé. | Calculé pour
CH ² (OC ² H ⁵) ² + H ² O. |
|------------|---------|--|
| C 0/0..... | 50.20 | 49.18 |
| H 0/0..... | 12.26 | 11.47 |

Comme on le voit par le résultat de ces deux analyses, les chiffres obtenus correspondraient à peu près au dérivé diéthylique combiné à 1 molécule d'eau. Nous supposons que le dérivé anhydre doit avoir un point de distillation très voisin de celui de l'hydrate; ce qui expliquerait les chiffres un peu trop forts que nous a fournis l'analyse : le dérivé obtenu serait donc plutôt un mélange des deux corps.

Le dérivé diéthylique que nous avons obtenu est un liquide incolore, doué d'une odeur aromatique très agréable, rappelant un peu celle du rhum; il bout à 74-75° (H = 757 millim.). Sa densité à 15° est de 0,8338; il est soluble dans 15 parties d'eau à 20° et soluble en toutes proportions dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, le benzène et le toluène.

Avec l'acide sulfurique, il se dégage du trioxyméthylène; l'acide

chlorhydrique le décompose plus lentement; avec l'acide nitrique, il se produit une réaction vive avec dégagement de vapeurs nitreuses; avec le bichromate de potasse et l'acide sulfurique, formation d'aldéhyde acétique.

Éther dipropylique normal $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{O} \cdot \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \text{O} \cdot \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \end{matrix}$ — On chauffe à feu nu de l'alcool propylique et du trioxyméthylène avec 2 0/0 de perchlorure de fer dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux. Après huit heures de chauffage, on verse le produit de la réaction dans l'eau, qui dissout l'excès d'alcool; on décante et on distille.

L'éther dipropylique est un liquide incolore, à odeur d'ananas, bouillant sans décomposition à 136°; sa densité à 14° est égale à 0,8419.

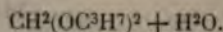
Analyse.

| | |
|-----------------------|-------------|
| Substance..... | gr
0,299 |
| CO ₂ | 0,693 |
| H ₂ O..... | 0,3267 |

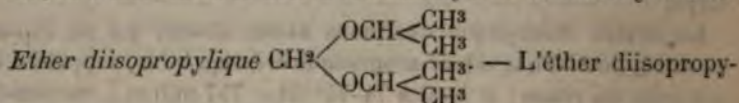
ou en centièmes :

| | Trouvé. | Calculé
pour CH ² (OC ³ H ⁷) ₂ . |
|------------|---------|--|
| C 0/0..... | 63.21 | 63.63 |
| H 0/0..... | 12.14 | 12.12 |

Chauffé avec de l'eau et distillé, il passe un liquide bouillant à 90° et possédant une densité égale à 0,8661 à 14°. Celui-ci doit être l'hydrate du dérivé anhydre et répondre à la formule :



L'éther dipropylique est presque insoluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'alcool, l'éther, le benzène et le toluène; l'acide sulfurique et l'acide azotique le décomposent, surtout à chaud; oxydé par le bichromate de potasse et l'acide sulfurique, il fournit un aldéhyde; en le chauffant avec la diméthylaniline et un acide, on a facilement le dérivé tétraméthylé de la diméthylaniline.



lique est obtenu par la même méthode que l'éther précédent; c'est un liquide incolore doué d'une odeur éthérée très agréable; il est très peu soluble dans l'eau; il bout à 139°; chauffé avec de l'eau, il fournit un hydrate; celui-ci se forme, du reste, en quantité

notable pendant la réaction ; il constitue un liquide incolore bouillant à 79-80°.

Analyse de l'hydrate.

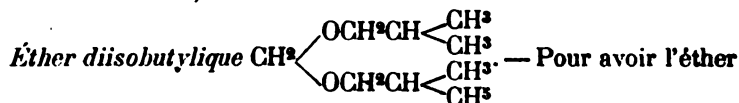
| | |
|-----------------------|-------------|
| Substance..... | gr
0,311 |
| CO ₂ | 0,638 |
| H ₂ O..... | 0,349 |

ou en centièmes :

| | Trouvé. | Calculé pour
CH ² (OC ² H ⁷) ² + H ₂ O. |
|------------|---------|--|
| C 0/0..... | 55.94 | 56.00 |
| H 0/0..... | 12.46 | 12.00 |

Avec l'acide sulfurique, l'acide nitrique, l'acide chlorhydrique, etc., mêmes réactions que précédemment.

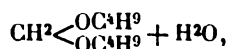
La solubilité du soufre commence à être notable dans les dérivés méthyléniques à partir des dérivés propyliques. Ajoutons que le brome, ajouté aux éthers propyliques, détermine une réaction extrêmement vive ; il en est de même du chlore.



diisobutylique, il suffit de chauffer cinq à six heures l'alcool isobutylique pur avec le trioxyméthylène et 2 0/0 de perchlorure de fer du poids de l'alcool: Sa densité est de 0,830.

C'est un liquide incolore, bouillant à 164°, doué d'une odeur assez agréable. A froid, il est insoluble dans 1,000 parties d'eau.

L'éther diisobutylique dissout facilement l'iode, ainsi que le soufre ; chauffé avec de l'eau, il donne l'hydrate correspondant



qui se forme également pendant la réaction.

Cet hydrate bout à 96° ; sa densité à 14° est de 0,8491.

La constitution de la formule de l'éther diisobutylique ressort des résultats analytiques suivants :

| | |
|-----------------------|--------------|
| Substance..... | gr
0,2148 |
| CO ₂ | 0,530 |
| H ₂ O..... | 0,255 |

ou en centièmes :

| | Trouvé. | Calculé
pour CH ² (OC ² H ⁹) ² . |
|------------|---------|--|
| C 0/0..... | 67.29 | 67.50 |
| H 0/0..... | 13.10 | 12.50 |

Les acides minéraux décomposent facilement l'éther diisobutylique; l'acide nitrique donne une réaction très vive; il en est de même du chlore et du brome. Oxydé par le bichromate de potasse et l'acide sulfurique, il donne un aldéhyde. Il dissout le soufre en plus grande quantité que son homologue inférieur; chauffé avec la diméthylaniline, il peut donner la réaction du benzhydryl en suivant la marche indiquée plus haut.

Toutefois, il est bon de remarquer qu'elle est plus longue à s'effectuer.

Éther diisoamylique $\text{CH}_3 \begin{cases} \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{cases}$ — L'alcool amy-

lique purifié du commerce est chauffé à feu nu avec le trioxyméthylène, toujours dans les proportions équimoléculaires et 3 0/0 de perchlorure de fer pendant huit à dix heures.

L'alcool amylique étant insoluble dans l'eau, pour le séparer de l'éther formé, on soumet tout le contenu du ballon à la distillation fractionnée, après avoir eu soin de rejeter l'eau de condensation provenant de la réaction. La distillation commence vers 95° et se maintient pendant quelque temps au-dessous de 100°. On voit ensuite le thermomètre monter très lentement jusqu'à 106°, température à laquelle distille l'éther anhydre. La portion qui passe avant 106° est constituée en grande partie par un mélange d'hydrate de l'éther diisoamylique avec l'éther anhydre.

Celui-ci est un liquide incolore, d'une densité de 0,839, rappelant l'alcool amylique, mais sans avoir son odeur âcre; il est totalement insoluble dans l'eau. Agité à froid avec 2,000 parties d'eau, il forme encore un trouble. L'acide sulfurique l'attaque avec dégagement d'acide sulfureux et carbonisation du produit. L'acide nitrique et l'acide chlorhydrique le décomposent également. Le brome donne avec cet éther un dérivé bromé plus lourd que l'eau; le chlore donne une réaction extrêmement violente. L'éther diisoamylique a la propriété de dissoudre abondamment le soufre. Chauffé avec un acide et la diméthylaniline, il donne, plus difficilement que ses homologues inférieurs, le dérivé tétraméthyle du diphenylméthane.

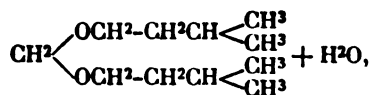
Analyse.

| | |
|-----------------------|-------|
| Substance..... | gr |
| CO ₂ | 0,410 |
| H ₂ O..... | 1,055 |
| | 0,473 |

ou en centièmes :

| | Trouvé. | Calculé
pour $\text{CH}_2(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$. |
|------------|---------|--|
| C 0/0..... | 70.17 | 70.21 |
| H 0/0..... | 12.81 | 12.76 |

L'hydrate de l'éther diisoamylique



se forme dans le courant de la réaction, ainsi que par la distillation d'un mélange de l'éther anhydre et d'eau. C'est un liquide incolore bouillant à 98°. Sa densité à 14° est de 0,8491.

Éther dihexylique $\text{CH}_2 \begin{cases} \text{OC}^6\text{H}_{13} \\ \text{OC}^6\text{H}_{13} \end{cases}$. — Dans un ballon muni d'un simple tube en guise de réfrigérant, on chauffe l'alcool hexylique, le trioxyméthylène en proportions équimoléculaires et 3 0/0 de perchlorure de fer. On chauffe d'abord avec précaution jusqu'à ce que le trioxyméthylène soit dissous; on porte ensuite à l'ébullition; la durée du chauffage est de quatre à cinq heures. Après refroidissement, on décante l'eau de condensation et on distille.

L'hydrate de l'éther dihexylique $\text{CH}_2 \begin{cases} \text{OC}^6\text{H}_{13} \\ \text{OC}^6\text{H}_{13} \end{cases} + \text{H}_2\text{O}$ est un liquide incolore doué des mêmes propriétés que les dérivés précédents. Les acides l'attaquent avec une grande énergie. Il bout à 174-175°; sa densité à 15° est de 0,8223.

Éther dicaprylique. — On suit la même méthode pour avoir le dérivé dihexylique.

C'est un liquide incolore donnant comme précédemment des réactions analogues avec les acides. Il ne possède que très peu d'odeur. Son point d'ébullition est à 189°. Sa densité à 15° est de 0,8477.

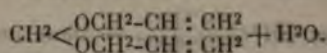
II. — Dérivés méthyléniques des alcools non saturés.

En outre des alcools saturés monovalents et des alcools polyvalents dont il sera parlé plus loin, nous avons généralisé notre méthode en l'appliquant aux alcools non saturés de la série grasse. Lorsque l'on chauffe un de ces alcools avec du trioxyméthylène en présence de perchlorure de fer, le trioxyméthylène ne tarde pas à disparaître en formant de l'eau et en donnant le dérivé méthylénique. Dans cette série, nous avons plus spécialement étudié le dérivé obtenu en partant de l'alcool allylique qu'il est facile de se procurer.

Éther diallylique $\text{CH}_2 \begin{cases} \text{OCH}^2.\text{CH} : \text{CH}^2 \\ \text{OCH}^2.\text{CH} : \text{CH}^2 \end{cases}$. — On chauffe dans un ballon muni d'un long tube comme réfrigérant, l'alcool allylique et le trioxyméthylène dans la proportion de 6 molécules du premier

pour 3 du second. La quantité de perchlorure de fer à ajouter est de 2 0/0. Durée du chauffage, quatre heures. Pour effectuer la séparation, on peut laver le produit de la réaction à l'eau ou simplement distiller.

Le dérivé de l'alcool allylique est un liquide incolore dont l'odeur rappelle à peine celle de l'alcool primitif. Il bout à 138-139°. Sa densité à 14° est de 0,8948. En présence de l'eau, il se forme, comme pour les corps précédents, un hydrate



Avec l'acide sulfurique, l'acide azotique, les agents oxydants, etc., l'éther diallylique donne des réactions analogues à celles fournies par les éthers des alcools saturés.

La réaction colorée du benzhydrol peut également s'appliquer pour caractériser les éthers méthyléniques des alcools non saturés. Agité avec une solution de brome, il en fixe 4 molécules pour donner un liquide plus lourd que l'eau.

La formule de l'éther diallylique est établie par les analyses suivantes :

Première analyse.

| | |
|-----------------------|--------------|
| Substance..... | gr
0,2565 |
| CO ₂ | 0,618 |
| H ₂ O..... | 0,216 |

ou en centièmes :

| | |
|------------|-------|
| C 0/0..... | 65.72 |
| H 0/0..... | 9.35 |

Deuxième analyse.

| | |
|-----------------------|--------------|
| Substance..... | gr
0,2174 |
| CO ₂ | 0,5236 |
| H ₂ O..... | 0,1838 |

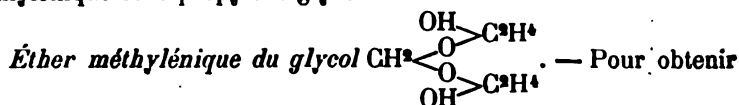
ou en centièmes :

| | Trouvé. | Calculé
pour CH ² (OC ² H ³) ₂ . |
|------------|---------|--|
| C 0/0..... | 65.78 | 65.63 |
| H 0/0..... | 9.40 | 9.37 |

On voit, par les résultats fournis par ces analyses, que la formule des dérivés méthyléniques des alcools non saturés de la série grasse est bien constituée par le résidu CH² soudé à deux radicaux alcooliques.

III. — *Dérivés des alcools polyvalents.*

Dans la série des alcools polyvalents, nous nous sommes bornés à choisir les deux premiers termes de la série du glycol : le glycol éthylénique et le propylène-glycol.

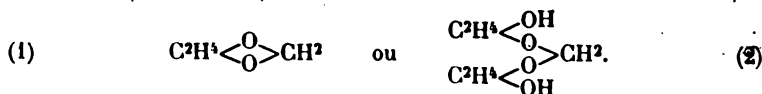


par notre méthode le dérivé méthylénique du glycol, on chauffe au bain-marie un mélange équimoléculaire de glycol et de trioxyméthylène, on ajoute 2 0/0 de chlorure ferrique. L'opération a lieu dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant. Après une demi-heure, on peut déjà observer un commencement d'ébullition : on continue de chauffer encore pendant trois heures pour achever la réaction.

On procède ensuite à une première distillation en recueillant tout ce qui passe jusqu'à 80°. On rectifie ensuite : l'éther passe vers 74°. Comme rendement, 100 grammes de glycol donnent sans difficulté 53 grammes du dérivé méthylénique.

C'est un liquide très mobile, doué d'une odeur poivrée agréable et rappelant un peu celle du méthylal. Il bout à 74-75° ; sa densité est égale à 1,0534 à 25°. Il est légèrement soluble dans l'eau. Les acides le décomposent, et il donne les mêmes réactions que les dérivés des alcools saturés. Comme ceux-ci, il donne avec la diméthylaniline le dérivé du diphenylméthane qui peut servir à le caractériser.

Le glycol ayant deux hydroxyles, le dérivé obtenu pouvait correspondre à une des deux formules suivantes :



Pour déterminer à quelle formule nous devons rattacher le dérivé du glycol, nous avons fait les deux analyses suivantes :

Première analyse.

| | |
|-----------------------|--------|
| Substance..... | 0,5035 |
| CO ₂ | 0,815 |
| H ₂ O..... | 0,885 |

ou en centièmes :

| | Trouvé. | Calculé pour
$\text{CH}^2(\text{OCH}^2\text{-CH}^2\text{OH})^2$. |
|------------|---------|--|
| C 0/0..... | 44.13 | 44.12 |
| H 0/0..... | 8.49 | 8.80 |

Deuxième analyse.

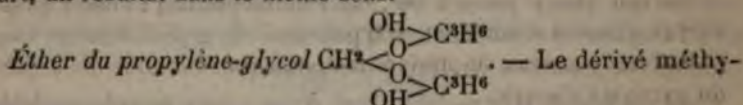
| | |
|-----------------------|----------------------|
| Substance..... | 0,3725 ^{gr} |
| CO ² | 0,6028 |
| H ² O..... | 0,2825 |

ou en centièmes :

| | |
|------------|-------|
| C 0/0..... | 44.10 |
| H 0/0..... | 8.42 |

Il résulte des données analytiques que la formule à adopter est celle qui correspond à deux radicaux alcooliques. Elle rentre donc dans la généralité.

La détermination à la densité de vapeur nous a donné, d'autre part, un résultat dans le même sens.



énique du propylène-glycol s'obtient en se conformant en tous points au procédé qui donne le dérivé du glycol.

Il se présente sous forme d'un liquide incolore très mobile ; son odeur rappelle un peu celle de son homologue inférieur. Il donne la même réaction chimique. Son point d'ébullition est à 90°.

Conclusion. — Nous n'avons pas poussé plus loin l'étude des dérivés méthyléniques des alcools de la série grasse : les exemples que nous avons cités dans chaque série sont suffisants pour prouver que la méthode est générale (1).

Nous nous réservons d'étudier l'action du trioxyméthylène et du perchlorure de fer sur la série des mercaptans.

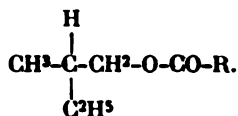
**N° 142. — Sur le pouvoir rotatoire du pyruvate
et du lactate d'amyle; par M. L. SIMON.**

M. Guye a publié il y a quelques années un travail remarquable sur la signification quantitative du pouvoir rotatoire. Il a montré

(1) Avec la glycérine, la réaction est plus compliquée. Il se forme beaucoup d'eau, ce qui prouve qu'il y a condensation : nous avons aussi reconnu la formation d'acroléine.

pour la première fois l'influence exercée sur ce pouvoir rotatoire par la grandeur numérique des radicaux unis à l'atome de carbone asymétrique qui le détermine. Il a eu à cet effet à rassembler et comparer les valeurs du pouvoir rotatoire d'un certain nombre de dérivés amyliques.

En particulier il donne les valeurs suivantes pour les éthers de l'alcool amylique actif.



| | | |
|---------------------------|------------------------------------|-----------------------------|
| Formiate d'amyle..... | R = H = 1 | $[\alpha]_D = 0^{\circ}10'$ |
| Acétate d'amyle..... | CH ³ = 15 | 1,29 |
| Chloracétate d'amyle..... | CH ² Cl = 49 | 1,35 |
| Propionate d'amyle..... | C ² H ⁵ = 29 | 1,24 |
| Butyrate d'amyle..... | C ³ H ⁷ = 43 | 1,03 |
| Benzoate d'amyle..... | C ⁶ H ⁵ = 77 | 2,15 |

Ces nombres permettent de juger de l'ordre de grandeur du pouvoir rotatoire des corps de ce type.

J'ai eu l'occasion de prendre les pouvoirs rotatoires du lactate et du pyruvate d'amyle.

| | | |
|---|--------|-----------------------------|
| CH ³ -CHOH-CO ² C ² H ⁵ | R = 45 | $[\alpha]_D = 2^{\circ}50'$ |
| CH ³ -CO-CO ² C ² H ⁵ | 43 | 3,25 |

L'introduction dans le radical R d'un atome d'oxygène élève le pouvoir rotatoire qui de 1°24' pour le propionate d'amyle devient 2°50' pour le lactate.

Cela est parfaitement d'accord avec les idées de M. Guye quoique cependant l'élévation soit trop considérable pour qu'on puisse l'attribuer uniquement à l'augmentation de poids du radical R, ainsi qu'il résulte de la comparaison avec le chloracétate d'amyle pour lequel le radical R a un poids voisin.

Mais si l'on passe du lactate au pyruvate d'amyle, en remplaçant le groupe CHOH par le groupe CO, sans rien toucher au reste de la molécule et ce qui abaisse de 2 le poids du radical intéressé, le pouvoir rotatoire, au lieu de diminuer, augmente encore et même d'une quantité très notable (3°,25' au lieu de 2°,50').

Ainsi non seulement le pouvoir rotatoire n'a pas suivi la marche du poids du radical mais l'écart en sens inverse est très important.

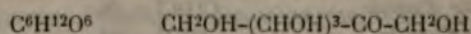
Cet exemple est cependant très simple, l'un des plus simples de

ce genre qu'on puisse considérer : il n'y a pas de complications auxquelles on puisse imputer cette anomalie dans le sens des variations de l'activité optique.

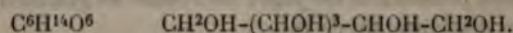
Il serait évidemment téméraire de rien conclure sur un exemple isolé, si net qu'il puisse paraître. Cependant on est tenté de croire que ce n'est pas un écart accidentel, en le rapprochant d'une catégorie d'autres du même genre, relatifs il est vrai, à des molécules beaucoup plus complexes.

Considérons en effet le groupe des matières sucrées qui est certainement le mieux connu au point de vue de la constitution de tous les groupes de substances actives et choisissons un ou deux exemples.

1° La *d*-fructose ou lévulose ordinaire

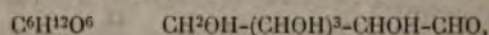


a un pouvoir rotatoire considérable $[\alpha]_D = -100$ environ. Elle donne par réduction un mélange de deux alcools hexatomiques, la mannite et la sorbite



Ces deux corps ont des pouvoirs rotatoires à peu près nuls.

Si on les soumet à l'oxydation, ils donnent naissance par perte de deux atomes d'H, respectivement à deux sucres aldéhydiques.

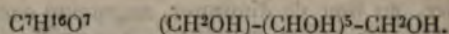


la *d*-glucose dont le pouvoir rotatoire est $[\alpha]_D = 52^\circ 50$, et la *d*-mannose dont le pouvoir rotatoire est $[\alpha]_D = 14^\circ 36$.

Le remplacement de CO par CHOH a donc produit ici aussi un abaissement énorme du pouvoir rotatoire; le remplacement de CHOH par CO au contraire détermine une élévation correspondante.

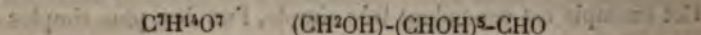
D'ailleurs si l'on dresse le tableau des pouvoirs rotatoires des corps de ce groupe on constate que tous ceux de *nature aldéhydique sont très actifs*, tous ceux de *nature purement alcoolique sont à peu près inactifs*.

2° Considérons la *d*-mannoheptite ou perséite naturelle



Son pouvoir rotatoire est presque nul.

Oxydée par perte de deux atomes d'hydrogène, elle donne la *d*-mannoheptose



dont le pouvoir rotatoire variable est compris entre 68°,64 et 85°,05.

C'est la même allure que précédemment.

Par une oxydation plus complète on arrive par addition d'un atome d'oxygène à l'acide d.-mannoheptonique



dont le pouvoir rotatoire est très faible.

C'est encore là une observation générale : *la plupart, pour ne pas dire la totalité des acides de ce groupe ont des pouvoirs rotatoires très faibles. Les lactones ou acides lactoniques ont au contraire des pouvoirs rotatoires élevés.*

Si l'on veut tirer une conclusion de ces remarques on ne peut s'empêcher de penser que les groupes fonctionnels présents dans une molécule doivent exercer une influence considérable sur le pouvoir rotatoire.

Pour des molécules complexes il est même permis de penser que devant cette influence toutes les autres s'effacent.

D'ailleurs dès qu'on accepte l'hypothèse posée au début par les initiateurs de la stéréochimie que le pouvoir rotatoire d'un corps en solution dépend essentiellement, pour ainsi dire exclusivement de sa constitution chimique, il est de bonne logique de croire que le pouvoir rotatoire dépend à un haut degré de sa structure et que des radicaux de même poids n'auront pas nécessairement la même influence.

Peut-on par exemple imaginer un seul instant que des radicaux équivalents en poids et valence capables de se substituer l'un à l'autre comme



imprimeront des pouvoirs rotatoires égaux à des molécules identiques à tous autres égards?

Les exemples que j'ai indiqués montrent bien que le type, les fonctions chimiques d'une molécule doivent exercer une influence non négligeable sur son pouvoir rotatoire.

Dans les recherches systématiques entreprises par MM. Lebel, Guye, Freundler, Frankland et Mac Grégor pour étudier l'allure quantitative du pouvoir rotatoire l'influence du groupement fonctionnel est marquée et n'apporte pas de perturbation, puisqu'ils étudient des édifices moléculaires à squelette invariable qui ne diffèrent que par l'introduction des radicaux alcooliques de plus en plus lourds.

Aussi les résultats obtenus présentent-ils une séduisante régularité.

Mais dès que le squelette primitif a été légèrement modifié, comme par exemple dans les différents éthers tartriques, cette influence de la fonction s'est mise en évidence et a nécessité une hypothèse nouvelle, celle de bras de levier qui est, si j'ose dire, un moyen bâtarde bien trop élastique pour être définitif.

Si l'on veut parvenir à une vue d'ensemble des variations quantitatives du pouvoir rotatoire dans les molécules actives de fonction quelconque, ce qui est, je crois, l'objectif de M. Guye, on sera certainement bientôt amené à envisager le problème de la comparaison des pouvoirs rotatoires de substances actives à structure voisine, mais à groupements fonctionnels différents. Je l'ai fait dans un cas particulier très simple et il s'est présenté immédiatement une légère anomalie.

Sans doute on pourra l'expliquer par une habile combinaison de bras de levier.

Mais si de pareilles difficultés se présentent à chaque tentative du même genre, on sera obligé de faire plier à tout instant la théorie devant les exigences de l'expérience et l'on peut craindre que ce ne soit au prix de déformations, de tiraillements, tels que sa portée philosophique n'en soit considérablement diminuée.

Pyruvate d'amyle actif (propanoate d'amyle). — Le pyruvate d'amyle a été préparé par éthérification (1) directe sans agent déshydratant, comme on l'a indiqué antérieurement (*Bull. Soc. Chim.*, t. 9, p. 136) pour le pyruvate d'isoamyle. L'opération s'effectue régulièrement et avec un rendement excellent.

On commence par faire bouillir le mélange au réfrigérant ascendant à la pression normale : le thermomètre marque d'abord 100° et descend ensuite peu à peu à mesure que l'éthérification s'effectue.

La limite d'éthérification est d'environ 60 0/0 au bout de quelques heures.

On adapte alors au ballon un tube à boules qu'on fait suivre d'un réfrigérant descendant et on distille très lentement dans le vide. Il passe d'abord de l'eau, puis régulièrement l'éther passe jusqu'à

(1) Disons à ce propos que dans son grand mémoire sur l'éthérification, M. Berthelot avait déjà signalé l'éthérification intégrale à 200° d'un mélange équimoléculaire d'acide stéarique et d'alcool éthérique dans des conditions telles, que l'eau produite par l'éthérification était absorbée à chaque instant (*Ann. Chim. Phys.*, 1863, t. 68, p. 232 et 233).

ce qu'il ne reste plus qu'un très léger résidu. On sèche sur du chlorure de calcium et on redistille de nouveau.

Le produit est alors pur, son pouvoir rotatoire ne change pas par une nouvelle distillation.

Le pyruvate d'amyle est un liquide limpide, mobile, incolore, d'une odeur plutôt agréable mais légèrement piquante.

Il bout à 85-86° sous la pression de 16 millimètres, et à 185-186° sous la pression habituelle sans décomposition notable. Sa densité est de 0,984 à 15°.

Analyse. — 0^{gr},8566 ont fourni 0^{gr},2942 d'eau et 0^{gr},7911 d'acide carbonique; d'où :

| | Trouvé. | Calculé
pour C ⁵ H ¹⁰ O ³ . |
|--------|---------|---|
| C..... | 60.50 | 60.76 |
| H..... | 9.16 | 8.86 |

Poids moléculaire. — On a effectué la détermination cryoscopique dans l'acide acétique.

| | |
|--|-----------------------|
| Point de congélation de l'acide employé..... | 16°,480 |
| Poids d'acide employé..... | 87 ^{gr} ,465 |

| | POIDS
de pyruvate
d'amyle. | POINT
de
congélation. | ABAISSSEMENT. | POIDS
moléculaire. |
|---------------------------|----------------------------------|-----------------------------|---------------|-----------------------|
| Première détermination... | 3,5744 | 15°,480 | 1°000 | 159 |
| Deuxième détermination... | 5,3139 | 14,982 | 1,498 | 158 |
| Troisième détermination.. | 7,2103 | 14,490 | 1,99 | 161 |
| Calculé..... | | | | 158 |

Le poids moléculaire en solution acétique est donc rigoureusement normal.

Pouvoir rotatoire. — Le pouvoir rotatoire du corps liquide est 3°,30' dans un tube de 10^{cm},43 ;

d'où $[\alpha]_D^{15} = 3°25'$.

En solution acétique, on a trouvé :

| | | |
|--------------------------------|------------------|--------------------------------|
| Solution à 8 0/0 environ..... | $\alpha = 0°34'$ | d'où $[\alpha]_D^{15} = 3°29'$ |
| Solution à 15 0/0 environ..... | $\alpha = 1,02$ | $[\alpha]_D^{15} = 3,26$ |

En solution dans l'éther acétique, on a trouvé :

| | | |
|--------------------------------|------------------|--------------------------------|
| Solution à 15 0/0 environ..... | $\alpha = 0°48'$ | d'où $[\alpha]_D^{15} = 3°12'$ |
| Solution à 25 0/0 environ..... | $\alpha = 1,44$ | $[\alpha]_D^{15} = 3,21$ |

Le pouvoir rotatoire n'est donc pas altéré en solution dans l'éther ou dans l'acide acétique.

Indice de réfraction (1). — L'indice de réfraction pour la raie D et à la température de 19° (thermomètre plongé dans le liquide : 0 à 1°,4) est de 1,420617; la variation de l'indice avec la température est donnée par $\frac{dn}{dt} = -0,000474$, ce qui correspond à 118" par degré.

On a pour les raies les plus importantes (celles du lithium, du sodium, du thallium et les trois raies de l'hydrogène) :

| | |
|---------|----------------|
| Li..... | $n = 1,417901$ |
| C..... | $n = 1,418352$ |
| D..... | $n = 1,420617$ |
| F..... | $n = 1,423095$ |
| Th..... | $n = 1,426177$ |
| Hg..... | $n = 1,430722$ |

On peut calculer la formule de dispersion :

$$n = 1,409170 + \frac{0,0038557}{\lambda^2} + \frac{0,00003881}{\lambda^4}.$$

d'où

$$n_{\infty} = 1,409170.$$

Si l'on porte cette valeur dans l'expression $\frac{n-1}{D} M$ de la réfraction moléculaire, on obtient 65.73; calculé 66.23.

Lactate d'amylo actif (propanoate d'amylo). — Cet éther a été préparé par la même méthode, sans agent déshydratant par éthérification directe d'acide lactique inactif et d'alcool amylique actif (cet alcool était identique à celui employé pour le pyruvate d'amylo : il provenait de la maison Claudon et avait un pouvoir $[\alpha]_D = -4^{\circ}15$).

On commence par débarrasser l'acide lactique d'un peu d'eau en le chauffant au bain-marie dans le vide; quand il a ainsi perdu environ 15 0/0 de son poids d'eau, sa densité est de 1,25 à 25°.

On le chauffe alors avec l'alcool au réfrigérant ascendant à la pression ordinaire, puis on opère comme pour le pyruvate d'amylo.

(1) Je dois ces nombres à l'aide bienveillante de M. Dufet, maître de conférences de minéralogie à l'École normale supérieure, qui a bien voulu m'apprendre sur cet exemple à faire des mesures d'indice et de dispersion avec la précision que ces mesures peuvent comporter dans le cas des liquides où la variation de température acquiert une influence si considérable.

L'éther passe à 92° sous la pression de 11 millimètres; à 94-95° sous la pression de 14 millimètres; dans les environs de 195° à la pression ordinaire.

Il n'a pas été possible de séparer dans cette opération deux corps à points d'ébullition ou à pouvoir rotatoire distincts. Le pouvoir rotatoire est $[\alpha]_D = 2^{\circ}50'$ et ne varie pas par une nouvelle distillation dans le vide.

De plus, la saponification par la potasse donne une solution inactive.

Remarque. — L'éthérification par un alcool actif d'un acide inactif par compensation, n'a donc pas permis d'opérer, comme on aurait pu s'y attendre, le dédoublement même partiel de cet acide.

Les circonstances dans lesquelles on s'est placé, absence de déshydratant et maintien de la température au-dessous de 100°, ne pouvaient cependant qu'atténuer toute racémisation.

C'est l'un des premiers essais d'un dédoublement par éthérification; on voit qu'il a donné un résultat négatif.

N° 143. — Action du chlorure de thionyle (ac. chlorosulfureux) sur les acides minéraux; par M. Ch. MOUREU.

Jusqu'ici on n'a employé le chlorure de thionyle SOCl_2 comme agent de réaction qu'en chimie organique. Ce corps a agi tantôt à la façon des chlorures de phosphore (Béhal et Auger, *Transformation de quelques acides en chlorures d'acides*), tantôt comme déshydratant (Michaëlis, *Formation des nitriles en partant des amides*). J'ai eu l'idée de le faire réagir sur quelques composés minéraux. J'ai d'abord constaté que la plupart des acides minéraux étaient attaqués par le chlorure de thionyle, dans des conditions variables, avec mise en liberté de gaz sulfureux et chlorhydrique. C'est l'étude de ces réactions qui fait l'objet de la présente note.

Acide sulfurique. — Je me suis servi d'acide ayantrigoureusement pour densité 1,84. Il a été préparé en redistillant, dans une cornue de platine, l'acide pur du commerce, et on a rejeté la première moitié du produit distillé.

On introduit dans un ballon 50 grammes de chlorure de thionyle et 20 grammes d'acide sulfurique. Les deux liquides étant à peine miscibles, on observe la formation de deux couches; l'acide sulfurique, même après agitation, gagne toujours la partie inférieure.

La réaction commence au bout de quelques instants. On voit se former de nombreuses bulles gazeuses, qu'on recueille pour les

caractériser (HCl et SO^2). Il n'y a pas d'échauffement, et le dégagement gazeux est très régulier. Quand il a cessé, ce qui arrive après deux ou trois heures en moyenne, le liquide contenu dans le ballon, formé maintenant d'une seule couche, est parfaitement limpide.

Il est immédiatement distillé. Une faible portion passe à 78° ; c'est du chlorure de thionyle en excès. La plus grande partie distille entre 130 et 157° . Celle-ci est soumise à plusieurs rectifications. On ne parvient pas à obtenir un point fixe, et le thermomètre monte toujours régulièrement de 138 à 157° . Une série de dosages de chlore, effectués sur des portions passant à diverses températures, a donné les résultats suivants :

| | | |
|-------------------------|-------------|-------|
| Portion $138-145^\circ$ | Cl 0/0..... | 32.08 |
| — $145-150$ | — | 32.25 |
| — $150-153$ | — | 32.35 |
| — $153-156$ | — | 32.66 |

Le soufre a été, en outre, dosé dans la portion $138^\circ-145^\circ$; j'ai trouvé 29,08 0/0.

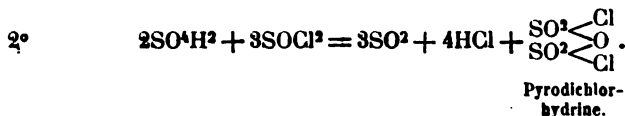
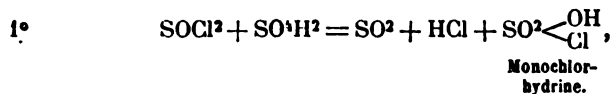
Or, la monochlorhydrine sulfurique $\text{SO}^2 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$ renferme 30,47 0/0 de chlore et 27,47 0/0 de soufre; la pyrodichlorhydrine $\begin{smallmatrix} \text{SO}^2 \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \\ \text{SO}^2 \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \end{smallmatrix}$ renferme 33,03 0/0 de chlore et 29,77 0/0 de soufre.

On voit que les nombres trouvés sont constamment intermédiaires entre ceux de la monochlorhydrine et de la pyrodichlorhydrine. Il est manifeste qu'on se trouve en présence d'un mélange de ces deux corps. D'ailleurs, le produit analysé fume abondamment à l'air, dont il attire rapidement l'humidité, et réagit énergiquement sur l'eau, propriétés qui rappellent de tous points celles de la monochlorhydrine et de la pyrodichlorhydrine sulfuriques. Ajoutons que la monochlorhydrine bout à 158° , et la pyrodichlorhydrine vers 140° , et que les produits analysés avaient distillé entre 138 et 157° , c'est-à-dire à des températures voisines des précédentes.

Il est à remarquer qu'il ne se forme pas du tout de dichlorhydrine $\text{SO}^2 \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$ dans la réaction; car, les premières portions distillées, qui seules pourraient contenir ce corps bouillant à 77° , ne précipitent pas par le chlorure de baryum.

En résumé, le chlorure de thionyle réagit à froid sur l'acide sulfurique, avec dégagement de HCl et de SO^2 , et formation de monochlorhydrine et de pyrodichlorhydrine sulfuriques.

Les équations suivantes rendent compte de la production de ces deux corps :



Acide azotique. — Lorsqu'on verse du chlorure de thionyle dans de l'acide azotique fumant ou ordinaire, une réaction violente se déclare aussitôt : la température s'élève notablement, et on entend un bruit strident, pareil à celui d'un fer rouge plongé dans l'eau ; l'expérience peut être dangereuse si l'on opère sur plusieurs grammes d'acide. On voit apparaître des vapeurs rutilantes, et le liquide provenant de la réaction, traité par l'eau, précipite abondamment par le chlorure de baryum.

Cette action énergique est facile à expliquer. Le chlorure de thionyle produit d'abord, au contact de l'acide azotique, du chlorure d'azotyle, d'après l'équation :



Puis, l'acide chlorhydrique formé donne naissance, avec l'acide azotique en excès, aux divers corps qui composent l'eau régale ; en même temps, le gaz sulfureux est oxydé et transformé en acide sulfurique.

Acides orthophosphorique, métaphosphorique, borique. — On s'est servi d'acide orthophosphorique cristallisé et séché avec soin entre des doubles de papier buvard, d'acide métaphosphorique concassé et sec, et d'acide borique finement pulvérisé et également sec.

Si l'on chauffe ces 3 acides avec SOCl_2 à l'ébullition, en présence d'un excès de réactif, ils sont immédiatement attaqués, avec dégagement de gaz sulfureux et chlorhydrique. Mais, la réaction est loin d'être complète, même après plusieurs heures d'ébullition.

L'attaque de l'acide métaphosphorique est forcément limitée, vu l'insuffisance des points de contact ; il est, en effet, impossible d'obtenir cet acide en poudre fine.

Avec les acides orthophosphorique et borique, il ne tarde pas à se former des produits de condensation chlorés, que le chlorure de thionyle n'attaque plus, et la réaction s'arrête bientôt.

Notons en outre, dans le cas des acides ortho et métaphosphoriques, la formation, en très petite quantité, d'un produit volatil, qui a été obtenu mélangé à un grand excès de chlorure de thionyle, et qui donne, avec le molybdate d'ammoniaque, la réaction caractéristique de l'acide phosphorique.

N° 144. — Sur l'acide triacétylgallique; par M. Hugo SCHIFF.

M. Paul Sisley [*Bull.* (3), t. 11, p. 562), comme l'année dernière M. A. Biétrix [*ibid.* (3), t. 9, p. 115] ont préparé les dérivés acétiques des acides gallique et bromogallique, pour prouver que, dans l'acide gallique, 3 atomes d'hydrogène seulement peuvent être substitués par l'acétyle, et non 4, comme Nachbaur l'a admis il y a à peu près quarante ans. Sans doute ces messieurs ont pensé que la question de la substitution de l'hydrogène hydroxylique dans l'acide gallique est encore à résoudre.

Mais cette question a été tranchée, il y a presque un quart de siècle, par des travaux sur l'acide gallique que j'ai exécutés à l'occasion de mes travaux sur la constitution de l'acide tannique (digallique) et que j'ai exposés pour la première fois dans la séance de la Société chimique du 4 août 1871 (*Bull.*, t. 15, p. 5).

Dans un mémoire publié dans les *Annalen d. Chemie* (t. 163, p. 209, 1872), j'ai démontré, par le dosage direct des acétyles au moyen de la magnésie, que le dérivé acétique saturé de l'acide gallique, obtenu aussi par l'action de l'anhydride acétique, ne renferme que trois acétyles et pas quatre. En outre, j'ai analysé l'éther triacétylgallique et j'y ai dosé l'acétyle par la même méthode (trouvé 39,8 0/0, calculé 40 0/0 d'acétyle). Pour l'acide benzoylgallique, la preuve a été fournie par l'analyse élémentaire du composé, puisqu'il y a une différence de 3 0/0 de carbone entre les différentes formules.

Plus tard, je suis revenu plusieurs fois sur les dérivés acétiques de l'acide gallique, sur la triacétylgallamide, sur la triacétylgallanilide, décrite un peu plus tard aussi par M. P. Cazeneuve (1), dernièrement, dans une note « sur les dérivés triacétiques de l'acide gallique » (*Ann. der Chem.*, t. 277, p. 206), où j'attire l'attention des chimistes sur ce fait que ces dérivés retiennent facilement et avec ténacité de l'acide acétique, peut-être de cristallisa-

(1) Le point de fusion du pyrogallol que M. Cazeneuve croit devoir corriger en 130-132°, a déjà été fixé à cette température en 1878 par M. Etli (*Ber.* t. 11, p. 1882).

tion. Il paraît que ce fait a été observé aussi par M. Sisley, et il est propre à rendre compte jusqu'à un certain point de l'erreur commise en 1857 par M. Nachbaur.

Les faits nouveaux contenus dans les notes de MM. Biétrie et Sisley ne manquent pas d'intérêt, mais il est bien sûr que, depuis longtemps déjà, ils n'étaient plus nécessaires pour résoudre la question de la substitution de l'hydrogène dans les hydroxyles de l'acide gallique. Un extrait de mon mémoire cité se trouve dans ce recueil (t. 18, p. 342).

De mon temps, nos maîtres ne se lassaient pas de nous répéter de ne pas nous contenter du « Gmelin » et du « Gerhardt », mais de consulter la littérature originale concernant nos travaux. Il y a quarante ans de ça ; mais le conseil de nos illustres maîtres est toujours bon à suivre, même par nos jeunes collègues de « fin de siècle ».

(École des études supérieures de Florence.)

N° 145. — Sur les matières organiques constitutives du sol végétal ; par MM. BERTHELOT et G. ANDRÉ.

Le sol végétal renferme des matières organiques désignées sous le nom d'*humus* et qui jouent dans le développement des plantes un rôle essentiel, quoique jusqu'ici mal défini. En effet, elles concourent à la nutrition des plantes, soit d'une manière immédiate, soit après avoir subi diverses élaborations par oxydation, hydratation, etc., sous les influences chimiques de l'air et de l'eau, activées par les agents microbiens. Elles y concourent encore par voie indirecte, en retenant au contact des racines l'azote, le soufre, le phosphore, les alcalis, maintenus à l'état insoluble sous la forme de ces combinaisons spéciales, dont nous avons démontré l'existence dans nos mémoires antérieurs ; elles sont soustraites ainsi à l'action épuisante du drainage. Enfin les matières organiques du sol servent d'aliments aux organismes microscopiques, qui fixent l'azote libre destiné à la nutrition des végétaux supérieurs.

Nous poursuivons depuis plusieurs années l'étude de ces problèmes (1), si importants pour l'agriculture, et les faits que nous

(1) Sur les composés azotés de la terre végétale (*Ann. Chim. Phys.*, 6^e série, t. 11, p. 289, 370, 375). — Sur le carbone organique du sol (*Ann. Chim. Phys.*, 6^e série, t. 13, p. 74). — Sur la méthode d'analyse du sol et sur les états divers du soufre, du phosphore, etc. (*Ann. Chim. Phys.*, 6^e série, t. 25 p. 239). — Sur les principes azotés de la terre (*Ann. Chim. Phys.*, 6^e série, t. 25, p. 314). — Sur l'acide humique (*Ann. Chim. Phys.*, t. 25, p. 364).

allons exposer nous semblent jeter un jour nouveau sur la constitution de l'humus.

Pour mieux la concevoir, il paraît nécessaire de rappeler en quelques mots l'origine de cette substance.

Les matières organiques du sol proviennent des débris des végétations antérieures, déposés à sa surface, ou enfoncés dans son épaisseur. Ces débris éprouvent une suite de réactions, les unes purement chimiques, les autres déterminées par des êtres vivants d'ordre inférieur, réactions qui éliminent une portion du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote, à l'état de principes binaires et d'éléments, tels que l'eau, l'acide carbonique, l'azote, l'hydrogène, l'ammoniaque, l'acide azotique, le formène, etc. ; une autre portion des débris végétaux étant changée en principes solubles et entraînée dans les profondeurs par les eaux qui arrivent à la surface du sol. Une portion cependant subsiste à l'état insoluble, étant constituée par des principes plus résistants qui exigeront des actions plus intenses, ou plus prolongées, pour disparaître à leur tour. Ce sont ces dernières matières qu'on appelle, à proprement parler, *humus* ou *principes humiques* : principes analogues à ces acides humiques mieux définis que l'on obtient par la transformation purement chimique des hydrates de carbone. On sait, en effet, que la végétation se développe mal et péniblement dans un sol exempt de matières organiques et alors même qu'on y fait intervenir tous les éléments minéraux nécessaires ; il y faut la présence de certains composés organiques, de l'ordre des principes humiques, qui disparaissent à mesure et doivent être renouvelés.

C'est sur cet ordre de principes que portent nos recherches actuelles.

Elles s'appliquent à une terre débarrassée autant que possible des débris de plantes visibles, et non mélangée avec des engrais, fumiers ou terreaux susceptibles de contenir des produits incomplètement transformés. Dans une terre de ce genre, convenablement arrosée par la pluie ou par l'irrigation, il ne subsiste plus en proportion sensible de celluloses ou hydrates de carbone, transformables en glucoses par les procédés connus de l'analyse, et l'azote ammoniacal ne s'y trouve qu'en dose infinitésimale.

Nous opérons d'ailleurs sur une terre séparée des fragments de pierres et cailloux visibles à l'œil nu, à l'aide d'un criblage au tamis. Il s'agit d'y déterminer la dose totale des composés organiques qu'elle renferme et d'établir la répartition de ces composés, suivant leur degré de résistance à l'action des alcalis : premier degré d'analyse, seul praticable aujourd'hui.

Les composés organiques du sol doivent être caractérisés surtout par deux éléments, le carbone et l'azote ; l'hydrogène et l'oxygène ne pouvant y être dosés avec la même certitude, à cause de la présence de l'eau combinée dans les composés minéraux que le sol renferme en proportion considérable. Le soufre et le phosphore existent aussi dans le sol, en partie à l'état de composés organiques, et ils jouent pareillement un rôle dans la nutrition des végétaux et autres êtres organisés. Mais la proportion de ces deux éléments est faible, et nous n'avons pas cru possible d'en étudier en détail la répartition et la constitution dans la présente recherche.

Nous avons dit ailleurs comment on dose le carbone organique du sol en dosant par combustion le carbone total dans la terre et en retranchant le carbone qui s'y trouve à l'état de carbonates.

L'azote organique peut se doser également d'après l'azote total.

En effet, l'azote ammoniacal n'existe dans les sols ordinaires, non mélangés d'engrais ou de terreau, qu'en dose infinitésimale, comme nous l'avons vérifié ; quant à l'azote des azotates, on peut, en général, soit le retrancher, soit le négliger sans erreur sensible pour l'ordre de problème que nous examinons ici.

Ceci étant admis, le poids total de la matière organique du sol peut être déterminé directement, ce qui est long et difficile. Mais, dans la plupart des cas, il est permis d'évaluer ce poids au moins d'une façon approchée, en admettant qu'elle se rapproche de la composition connue de l'acide humique artificiel.

Mais il faudrait se garder d'évaluer le poids de l'humus d'après le poids de l'azote seul, comme on l'a fait quelquefois ; car le rapport pondéral de l'azote au carbone varie depuis 1 : 11 jusqu'à 1 : 92, d'après les analyses de terre végétale que nous allons rapporter. L'évaluation de l'humus dans un sol, d'après l'azote seul, exposerait donc aux erreurs les plus grossières.

Les chiffres suivants, relatifs à différents terrains de la station de chimie végétale de Meudon, sont de nature à fixer les idées. Ils s'appliquent à 1 kilogramme de terre séchée à 110°.

| | I.
ENCLOS. | II.
ENCLOS
(autre). | III.
TERRAINE. | IV.
PARC. |
|--------------------------------|---------------|---------------------------|-------------------|--------------|
| Carbone organique | gr
19,1 | gr
19,8 | gr
22,3 | gr
43,5 |
| Hydrogène | 1,5 | » | » | » |
| Azote | 1,7 | 1,0 | 1,65 | 1,7 |
| Oxygène organique, etc | 11,0 | » | » | » |
| Matière organique totale | 31,2 | 32,9 env. | 36,4 env. | 72,3 env. |

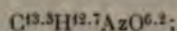
La terre de l'enclos (I) est la seule terre sur laquelle le dosage complet de tous les éléments, tant minéraux qu'organiques, ait été effectué (*Ann. Chim. Phys.*, 6^e série, t. 25, p. 290). Cette terre était à peu près saturée d'azote, tandis que la terre (II), prise sur un autre point et de même richesse en carbone, demeurait susceptible d'absorber l'azote libre, sous l'influence des organismes inférieurs (*ibid.*, 6^e série, t. 19, p. 487).

Ce fait capital de l'enrichissement progressif d'un humus déterminé en azote, par action microbienne, suffit pour montrer que le dosage seul de l'azote ne saurait donner une idée, même approximative, de la richesse d'un sol donné en matière organique.

La composition centésimale de la matière organique totale contenue dans le sol (I), calculée d'après les nombres ci-dessus, est la suivante :

| | |
|---------|-------|
| C..... | 56.1 |
| H..... | 4.4 |
| Az..... | 4.9 |
| O..... | 34.5 |
| | <hr/> |
| | 100.0 |

Ce qui répond aux rapports atomiques



rapports que nous signalons pour préciser les idées et les comparaisons, mais sans y attacher d'autre importance. Remarquons cependant que l'hydrogène et l'oxygène sont à peu près dans les proportions de l'eau dans cet humus à peu près saturé d'azote : en outre, ce dernier élément existe dans un tel humus en dose supérieure à la richesse des tissus végétaux un peu anciens. Mais il en est souvent autrement dans les terres végétales non saturées d'azote et les plus aptes à fixer cet élément.

Observons encore que le poids attribué ici à l'oxygène (évalué par différence) comprend un centième environ de soufre à l'état de composés organiques.

Tous ces nombres ont été observés sur des sols argilosiliceux normaux, dans lesquels la végétation s'entretient spontanément, sans engrais ni terreau, et d'une manière indéfinie, à la façon des jachères.

Comme contraste, citons l'analyse d'un terreau obtenu en entassant les débris des plantes annuelles cultivées dans le sol (I), sur une aire battue et en les arrosant de temps à autre avec de l'eau pure, sans addition de liquides ammoniacaux ou analogues. Au

bout d'un an, on a trouvé, sur 100 parties de terreau séchées à 100° :

| | |
|---------|-------|
| C..... | 20.92 |
| H..... | 2.44 |
| Az..... | 2.01 |

Les rapports du carbone à l'hydrogène et à l'azote dans ce terreau ne sont pas fort éloignés des précédents, obtenus avec la terre végétale proprement dite. Ainsi le travail de transformation en partie chimique, en partie microbien, qui produit le terreau, engendre dans l'espace d'une année, par voie de décomposition progressive, une matière comparable à celle qui a été formée dans le sol (I), par voie de fixation graduelle d'azote. Mais, dans le terreau, cette matière est associée avec une dose dix fois moins considérable de substances minérales. La formation de matières humiques similaires à celle du sol est donc à peu près accomplie dans le terreau au bout d'une seule année.

Examinons maintenant des sols types pauvres en matières organiques, tels que les sables argileux, que nous avons analysés il y a une dizaine d'années, au moment où l'on venait de les extraire, par des fouilles pratiquées jusqu'à quelques mètres de profondeur. Ces sables renfermaient pour 1 kilogramme de matière séchée à 110° :

| | I. | II. | III. | IV. |
|--|---------------------|---------------------|---------------------|----------------------|
| Carbone organique..... | 0 ^{gr} ,82 | 1 ^{gr} ,91 | 1 ^{gr} ,78 | 1 ^{gr} ,118 |
| Azote organique..... | 0,093 | 0,094 | 0,14 | 0,14 |
| Matière organique totale (calculée)... | 1,40 | 3,25 | 3,03 | 2,01 |

Ajoutons enfin, comme dernier terme de comparaison, l'analyse de divers échantillons de kaolins naturels n'ayant pas subi l'opération du pourrissage : cette matière nous a été fournie par la manufacture de Sèvres.

Ces kaolins contenaient, pour 1 kilogramme de matière séchée à 110° :

| | I. | II. | III. | IV. |
|-----------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| C..... | 0 ^{gr} ,916 | 1 ^{gr} ,171 | 0 ^{gr} ,563 | 1 ^{gr} ,209 |
| Az..... | 0,025 | 0,024 | 0,067 | 0,065 |
| Matière organique (calculée)..... | 1,55 | 2,00 | 0,96 | 2,05 |

Les sables précédents étaient peu fertiles au début ; mais une fois amenés au contact de l'atmosphère, ils se sont enrichis d'année en année, par suite du développement progressif de la végétation,

développement corrélatif de la fixation de l'azote de l'air par les microorganismes du sol. En dix années, nous avons vu ces sables se transformer, dans notre station de chimie végétale de Meudon, en un sol végétal véritable, analogue à ceux que nous citons plus haut, et cela sans l'intervention d'aucun engrais, ni d'aucune culture artificielle. Les transformations qui s'y sont opérées sont, nous le répétons, comparables à ceux de la jachère.

Notons, comme un fait très digne d'intérêt, que, dans les sols et sables analogues, le poids de l'azote forme jusqu'aux 5 et 6 centièmes de la matière organique, pour les plus riches, et qu'il s'élève au moins aux 2 ou 3 centièmes pour les plus pauvres. Or, parmi les rapports ci-dessus, les plus élevés ne sont pas atteints, en général, dans la composition des végétaux. Même dans les portions des plantes les plus riches en azote, telles que les jeunes feuilles, l'azote ne s'élève guère qu'à 3 et 4 centièmes. La richesse relative en azote de la matière organique du sol répond dès lors à l'existence des organismes inférieurs, qui jouent un rôle prépondérant dans la fixation de cet élément.

Ces êtres se rapprochent, comme on sait, des animaux par la richesse en azote de leurs tissus : c'est une nouvelle analogie entre la constitution chimique des microbes et celle des jeunes tissus des végétaux supérieurs, durant la première phase de leur développement.

Pour donner à ces rapprochements toute leur signification en agriculture, il convient de rappeler que l'azote contenu dans des sols de cette nature, même exempts de fumier et de terreau, fait partie intégrante de certains principes immédiats et que ces principes forment aisément de l'ammoniaque, sous l'influence des acides ou des alcalis étendus (1), ou bien encore par les actions microbiennes, de là résulte une exhalaison incessante d'ammoniaque, à la surface des sols naturels (2). Ce même azote est aisément assimilable et il passe sans grande difficulté des êtres microbiens, qui l'ont emprunté à l'air, aux plantes supérieures développées dans les sols argilo-siliceux, tels que ceux que nous étudions en ce moment.

Tâchons de pénétrer plus avant dans l'étude des matières organiques contenues dans le sol, en essayant de les séparer en plusieurs principes distincts, sous l'influence des réactifs, tels que l'eau, les acides et les alcalis.

(1) *Ann. Chim. Phys.*, 6^e série, t. 11, p. 368.

(2) Voir nos observations sur ce point (*Ann. Chim. Phys.*, 6^e série, t. 11, p. 375; t. 19, p. 492; t. 25, p. 330).

Soit l'eau d'abord : son action dans la nature est incessamment exercée sur les sols soumis à l'influence des eaux météoriques ou des eaux d'irrigation. Mais ces eaux, dès qu'elles sont un peu abondantes, s'éliminent par drainage naturel et elles ne sauraient guère laisser dans la terre végétale que des produits à peu près insolubles. En effet, l'expérience prouve que l'eau pure n'extrait à froid des sols étudiés plus haut que des doses très faibles de principes organiques.

D'après nos mesures (1), la matière ainsi dissoute contenait seulement un millième de l'azote total de la terre étudiée, à l'état d'azote ammoniacal, soit

1^{mm}7 d'azote sur 1^{gr},74 d'azote total contenu dans 1 kilogr. de terre;

et elle ne renfermait qu'un demi-centième de cet azote total à l'état d'azote amidé (8^{mm}3 sur 1^{gr},740). Il résulte de ces déterminations que l'azote organique est donc fixé d'une manière fort stable dans les terres naturelles. Cependant la trace de la matière organique azotée extraite ainsi suffit pour rendre les eaux de drainage utiles à la fertilisation des sols qu'elles arrosent.

Observons que la dose de l'azote éliminé par l'action de l'eau deviendrait bien plus considérable, si l'on faisait intervenir la nitrification (2), qui transforme en azotate soluble les principes organiques azotés.

L'action des acides étendus sur les principes azotés du sol, ainsi que celle des alcalis étendus, même à froid, sont beaucoup plus marquées.

Dans un essai méthodique, ces matières se sont partagées comme il suit :

Sur 100 parties de carbone organique :

| | Carbone. | Azote. |
|--|----------|--------|
| 1° Les principes insolubles à froid dans les alcalis renfermaient...? | 33.7 | " |
| Et ces principes eux-mêmes contenaient..... | " | 1:25 |
| Soit en centièmes du carbone..... | " | 4.0 |
| 2° Les principes solubles dans les alcalis, mais précipitables par les acides, renfermaient..... | 27.6 | " |
| Et ces principes contenaient..... | " | 1.52 |
| Soit en centièmes du carbone..... | " | 5.6 |

(1) *Ann. Chim. Phys.*, 6^e série, t. 11, p. 370.

(2) *Ann. Chim. Phys.*, 6^e série, t. 14, p. 491.

| | Carbone. | Azote. |
|--|----------|--------|
| 3° Les principes solubles dans les alcalis et non précipitables par les acides, c'est-à-dire engendrés nécessairement par dédoublement ou hydratation, renfermaient..... | 40.7 | " |
| Et ces principes contenaient | " | 3.9 |
| Soit en centièmes de carbone..... | " | 9.7 |

Les seuls *principes* isolables, en suivant cette marche, sont les seconds, *solubles dans les alcalis, précipitables par les acides*. Après purification, lavage, isolement et dessiccation à froid, ils contenaient, en centièmes, dans l'essai précédent :

| | |
|--------------------------|-------------|
| C..... | 50.4 |
| H..... | 4.8 |
| Az..... | 3.6 |
| Cendres..... | 3.1 |
| Eau volatile à 110°..... | 5,5 |
| | <hr/> 100.0 |

c'est-à-dire, en écartant l'eau volatile à 110° et les cendres :

| | |
|--------------|-------|
| C..... | 55.2 |
| H..... | 6.8 |
| Az..... | 3.0 |
| O..... | 35.0 |
| | <hr/> |
| Cendres..... | 3.5 |

Cette composition répond à celle d'une matière amidée, qui résulterait de l'union de l'ammoniaque avec un hydrate de carbone moitié moins oxygéné que les glucoses; mais cette matière pourrait résulter du mélange de plusieurs principes immédiats distincts.

Quoi qu'il en soit, l'ensemble de ces derniers principes se redissout aisément dans les liqueurs alcalines. Ils sont plus riches en hydrogène, plus pauvres en azote que l'ensemble de la matière humique, sans pourtant s'en écarter beaucoup comme richesse en carbone et en oxygène.

Ajoutons, à titre de renseignements, que la composition des cendres ci-dessus a été trouvée, par dosages directs :

| | |
|--|-------|
| Silice, SiO_2 | 0.49 |
| Acide phosphorique, P_2O_5 | 0.29 |
| Chaux, CaO | 0.05 |
| Potasse, K_2O | 1.05 |
| Oxyde ferrique, Fe_2O_3 | 0.54 |
| Alumine, Al_2O_3 | 1.05 |
| | <hr/> |
| Total..... | 3.37 |

Nous avons tenté une autre méthode, susceptible cette fois d'isoler les *principes insolubles* qui subsistent, après l'action prolongée des acides. Elle repose sur l'emploi méthodique des acides fluorhydrique et chlorhydrique, agissant à froid, à plusieurs reprises; emploi suivi de lavages par décantation et de dessiccation finale dans le vide.

Toutes les opérations ont été exécutées dans des récipients de platine, afin d'éviter l'introduction d'éléments provenant du verre ou de la porcelaine.

Nous avons obtenu ainsi, après de longs et pénibles traitements, pour 1 kilogramme de terre :

| | Principes carbonés
insolubles. |
|-------------------------------|-----------------------------------|
| I. Terre de la terrasse | 25,60 ^{gr} |
| II. Terre de l'enclos | 14,00 |

Pour achever de caractériser les principes ainsi extraits par l'acide fluorhydrique, il convient de déterminer la proportion du carbone de ces principes, comparée à celle du carbone de la matière organique totale du sol.

On a trouvé par l'analyse :

| | |
|--------------------|----------------|
| I. Terrain.. | 61.5 centièmes |
| II. Enclos..... | 34.3 — |

On voit par là que l'acide fluorhydrique ne permet d'isoler à l'état insoluble qu'une fraction de la matière organique du sol; une autre fraction, plus ou moins considérable, — et qui a varié de 38,5 à 65,7 centièmes avec les deux terres examinées, — demeure en dissolution dans l'eau; précisément comme lorsqu'on emploie l'acide chlorhydrique concentré. La partie insoluble dans l'acide fluorhydrique elle-même doit être regardée comme altérée, en partie du moins, lorsqu'on traite la terre par l'action prolongée de l'acide. Mais il n'existe aucun autre procédé connu pour l'isoler.

L'insolubilité de cette matière la rapproche des matières insolubles préexistantes dans le sol, ainsi que des composés humiques mieux définis, que l'on obtient par la réaction des acides sur le sucre. Elle permet par là des rapprochements et des comparaisons qui vont être développés.

Donnons d'abord la composition des principes insolubles dans

l'acide fluorhydrique (séchés à 100°), tels qu'ils ont été obtenus avec les deux terres précédentes :

| | I. | II. |
|-----------------------|--------------|--------------|
| Carbone | 55.32 | 56.58 |
| Hydrogène..... | 5.29 | 5.12 |
| Azote..... | 4.24 | 3.04 |
| Soufre..... | 0.84 | 35.26 |
| Oxygène..... | 34.31 | |
| | <hr/> 100.00 | <hr/> 100.00 |
| Cendres (quartz)..... | 3.52 | 15.58 |

Ces analyses sont voisines des précédentes, sauf pour l'hydrogène.

Nous avons étudié spécialement la réaction que les principes insolubles dans les acides, principes dont nous venons de donner la préparation, exercent sur la potasse, à cause de l'intérêt que cette réaction peut présenter dans les phénomènes naturels. Nous opérions dans les mêmes conditions spéciales où nous nous sommes placés précédemment pour l'acide humique dérivé du sucre (*Ann. Chim. Phys.*, 6^e série, t. 25, p. 380). Or nous avons reconnu que les principes humiques, extraits du sol par l'acide fluorhydrique, enlèvent pareillement la potasse à ses solutions aqueuses étendues, et cela en formant deux ordres de composés, les uns obtenus en présence d'un excès de potasse, et riches en alcali; les autres isolables par des lavages à froid très prolongés et qui en retiennent encore quelque dose. Nous avons trouvé, par exemple, que :

1 gramme de chacune des matières humiques précédentes, maintenue pendant trois jours en présence de 200 centimètres cubes d'une solution contenant un centième de son poids de potasse ($K^2O = 2^{\text{gr}}$), a fixé, pour 100 parties des deux matières humiques dont il s'agit

| | I. | II. |
|--------------|------|------|
| K^2O | 29.4 | 29.4 |

Mais cette potasse fixée l'a été par une portion seulement de la matière organique, un tiers de cette dernière étant demeuré dissous avec le produit (I), un quart avec le produit (II), ainsi que nous l'avons vérifié par le dosage du carbone. En tenant compte de cette circonstance, on trouve que

100 parties de la portion demeurée insoluble avec le produit (I) ont rendu insolubles 44 parties de potasse;
100 parties de la portion demeurée insoluble avec le produit (II) ont rendu insolubles 42 parties de potasse.

Le sel potassique insoluble ainsi obtenu a été lavé ensuite à l'eau froide, jusqu'à absence de réaction alcaline appréciable dans les eaux de lavage. Le sel demeuré définitivement insoluble, après cette opération, contenait alors sur 100 parties

| | I. | II. |
|---|------|------|
| C..... | 61.8 | 61.3 |
| H..... | 5.7 | 6.1 |
| As..... | 4.6 | " |
| En plus, K ² O restée insoluble... | 6.2 | 3.7 |

Ces résultats sont fort analogues à ceux qui ont été obtenus avec l'acide humique artificiel. En effet, ce dernier a fixé, dans nos essais, d'une manière directe, 39,6 centièmes de potasse et il en a retenu, après des lavages prolongés, 9,9 centièmes.

De tels faits montrent que les principes humiques extraits des sols envisagés ici offrent des propriétés semblables à ceux de l'acide humique artificiel, notamment en ce qui touche l'aptitude à former des composés potassiques insolubles et doués d'une résistance pareille à l'action, même très prolongée, des eaux naturelles, c'est-à-dire à l'action du drainage. On se rend compte par cet ensemble d'observations de la propriété dite *absorbante* du sol en ce qui touche les alcalis, la potasse en particulier, libre, carbonatée, ou unie à des acides faibles. L'acide humique, au contraire, exerce une influence très faible sur les sels alcalins stables, et leur enlève seulement des traces d'alcali.

N° 146. — Nouvelles recherches sur la fixation de l'azote atmosphérique par les microorganismes; par M. BERTHELOT.

Emploi des acides humiques. — J'ai établi la fixation de l'azote atmosphérique par les microorganismes contenus dans la terre végétale, et de l'ordre des végétaux inférieurs; cette vérité, acceptée aujourd'hui, après discussion, a renversé les anciennes théories relatives à l'impuissance prétendue de l'azote atmosphérique libre à intervenir directement dans la nutrition des êtres vivants. Mais les mécanismes suivant lesquels cette fixation s'accomplit demeurent encore obscurs : c'est pour essayer de les éclaircir que j'ai entrepris en 1892 et 1893 les expériences qui vont être exposées.

Les principes enrichis en azote constituent-ils les composants permanents des tissus des microorganismes ; ou ne font-ils que tra-

verser ces tissus, de façon à en sortir modifiés dans leur composition, comme on l'admet aujourd'hui pour la fixation de l'oxygène par les mycodermes de la fermentation acétique? On peut se demander encore si les microorganismes du sol n'ont pas besoin, pour fixer l'azote, du concours des plantes vertes, soit que l'on admette la théorie de la symbiose, les tissus entrelacés du microbe et de la plante verte vivant d'une vie commune;

Soit que les microorganismes, provenant de la terre et vivant pour leur propre compte, trouvent simplement au sein de la légumineuse, à la façon d'un parasite, des conditions et un milieu favorables, grâce auxquels ils fixeraient l'azote sur leurs tissus spéciaux en engendrant de nouveaux principes azotés; ces derniers étant utilisables ultérieurement et d'une façon indépendante pendant la nutrition de la légumineuse, qui sert de support momentané aux agents microbiens.

J'ai pensé que l'on pourrait apporter quelque lumière à la solution de ces problèmes, en fournissant aux microbes des aliments plus simples et mieux connus que l'ensemble indéfini des matériaux de la terre végétale. Je me suis adressé aux acides humiques, qui forment une très petite fraction de cette dernière, tout en constituant la partie essentielle des principes hydrocarbonés du sol. D'une part, j'ai opéré sur un acide humique naturel, retiré d'un sol pris dans ces terrains de la station de chimie végétale de Meudon, qui possèdent la propriété de fixer l'azote; et, d'autre part, sur l'acide humique artificiel, préparé au moyen du sucre.

I. — J'ai pris 5 grammes (soit 4^{gr},725 séchés à 110°) d'acide humique naturel; je les ai introduits dans un flacon de 6 litres, rempli d'air; j'ai versé dessus 5 centimètres cubes d'eau distillée, puis 2 centimètres cubes d'eau, qui contenait en suspension des végétaux inférieurs verdâtres, développés au fond d'un flacon contenant de l'eau ordinaire et exposé à un faible éclairage. La quantité de matière organique ainsi introduite est presque impondérable; mais le liquide renferme les semences d'êtres vivants multiples, parmi lesquels certains sont capables d'assimiler l'azote. La spécification des microorganismes fixateurs d'azote sera faite dans un autre mémoire.

Après introduction des matériaux, le flacon a été fermé avec un bouchon à l'émeri, enduit d'une trace de vaseline, de façon à assurer une clôture hermétique.

II. — Un second flacon a été disposé de la même manière, au moyen de l'acide humique naturel, sauf cette différence qu'on y a introduit 100 centimètres cubes d'eau distillée.

III. — Je relaterai une autre expérience analogue, exécutée en 1891-1892, sans autre concours que celui des poussières de l'air.

IV. — Dans un autre flacon on a mis 5 grammes d'acide humique artificiel, 100 centimètres cubes d'eau distillée et 2 centimètres cubes du même liquide d'ensemencement.

V. — Enfin, dans un dernier flacon, on a mis 5 grammes d'acide humique artificiel, 100 centimètres cubes d'eau distillée et 200 centimètres cubes du liquide d'ensemencement.

Les flacons ont été placés sur une planche et exposés à la lumière diffuse de façon à ne jamais recevoir l'éclairage direct des rayons solaires.

Dans ces conditions, on opère sur un volume d'air limité et invariable, et l'on évite toute introduction des matières étrangères contenues dans une atmosphère illimitée. La fixation de l'azote peut être constatée dès lors par *la méthode la plus directe* et la plus certaine, à savoir son dosage dans les principes organiques renfermés au sein du vase.

Les expériences ont duré du 30 juin au 22 octobre 1892, c'est-à-dire près de quatre mois, à la température ambiante.

Dans tous les flacons, il s'est développé des végétaux microscopiques blanchâtres, d'espèces multiples; il s'est formé en même temps une proportion notable d'acide carbonique, due à l'action de l'oxygène sur l'acide humique; action exercée en partie par une influence purement inorganique, ainsi que je l'ai établi précédemment, en partie aussi sans doute sous une influence microbienne.

Cette formation d'acide carbonique par oxydation immédiate mérite attention; car tel est probablement l'intermédiaire à l'aide duquel le carbone a passé de l'acide humique aux végétaux développés dans le flacon. On a obtenu ainsi :

| | | |
|------|---|-------|
| I. | Gain d'azote (acide humique naturel)..... | 6.0 % |
| II. | — — — — — | 9.0 |
| III. | — — — — — | 30.3 |
| IV. | — (acide humique artificiel).... | 260.0 |
| V. | — — — — — | 240.0 |

Des analyses comparatives ont montré qu'il n'y a pas fixation d'azote par le seul fait d'une oxydation purement chimique de l'acide humique, telle qu'elle est accomplie sous les influences simultanées; ce qui fait ressortir l'intervention des microorganismes dans les résultats constatés plus haut.

Ces résultats permettent dès lors de pousser plus loin l'analyse des phénomènes qui président à la fixation de l'azote, en rempla-

cant la terre végétale, prise dans son ensemble, par l'un des principes organiques qui y sont contenus, lequel joue vis-à-vis des microorganismes le rôle de support et d'aliment.

N° 147. — Nouvelles recherches sur les microorganismes du sol fixateurs de l'azote ; par M. BERTHELOT.

Le fait de la fixation de l'azote par la terre végétale étant démontré, ainsi que la possibilité d'isoler certains de ces microorganismes et de les faire agir dans un milieu nutritif approprié, je me suis proposé, cette fois, d'isoler des espèces définies et de les cultiver dans des milieux artificiels, plus faciles à connaître et à modifier que l'ensemble complexe qui constitue la terre naturelle. Je me suis attaché surtout aux bactéries tirées du sol et à certains végétaux inférieurs, exempts de chlorophylle. M. Guignard, professeur à l'Ecole supérieure de pharmacie, a bien voulu me prêter, dans cette étude délicate, l'aide de ses connaissances spéciales, et je lui en témoigne ici toute ma reconnaissance, ainsi qu'à M. Costantin, qui a bien voulu aussi me fournir son précieux concours. Ai-je besoin de rappeler le concours dévoué que M. André n'a cessé de me prêter dans ces longues et délicates études ?

Donnons d'abord quelques détails sur les microorganismes utilisés dans mes expériences. Ce sont :

- 1° Des bactéries ou microbes extraits du sol végétal et employés tant à l'état de mélange qu'à l'état d'espèces isolées ;
- 2° Les bactéries fixées sur les racines des légumineuses (Lupin) ;
- 3° Les semences pures de l'*Aspergillus niger* ;
- 4° Les semences pures de l'*Alternaria tenuis* ;
- 5° Un *Gymnoascus* ;
- 6° Enfin diverses espèces de champignons.

Les bactéries du sol ont été extraites par M. Guignard, à mon intention, avec les précautions connues, la recherche étant dirigée de façon à isoler autant que possible des espèces définies et à en exalter la vitalité, suivant les méthodes usitées en microbiologie.

Les microbes A, B, E, F, sur lesquels ont porté les expériences ultérieures, présentaient les caractères suivants :

A. Bacille : longueur 2,4 μ ; largeur 0,8 μ . Il ne liquéfie pas la gélatine, mais il développe à sa surface des mamelons saillants, visibles à l'œil nu, d'aspect gras. En présence du bouillon de culture, il produit, après douze heures, un trouble général ; à la surface, un voile épais qui tombe au fond du liquide. Ce microbe paraît le même, d'après son aspect général, que celui qui a déterminé la

fixation de l'azote, avec le concours de l'acide humique, dans mes précédentes expériences.

B. Bacille : longueur 2,1 μ ; largeur 0,6 μ . En piqûres sur la gélatine, il y forme rapidement un entonnoir et la liquéfie.

C et D ont paru identiques avec B.

E. Bacille : longueur 3,1 μ ; largeur 0,9 μ . Liquéfie la gélatine.

F. Bacille : longueur 1,4 μ ; largeur 0,5 μ . Il ne liquéfie pas la gélatine ; il y produit des colonies très plates, sèches, écailleuses.

Un ballon n° 1, contenant le mélange des microbes du sol (bacilles divers et filaments de dimensions variées), obtenu en premier lieu avant les dernières cultures, a également servi aux expériences.

Lesensemencements ont été effectués dans des milieux nutritifs, variables suivant la nature des semences, mais qui avaient ceci de commun, d'être riches en éléments hydrocarbonés et de contenir une certaine dose d'azote, réputée suffisante pour entretenir la vie au début, mais assez faible pour que l'accroissement relatif de cet élément pût devenir considérable.

On a employé, à cet effet, des mélanges divers, renfermant de l'acide humique, du kaolin naturel, de l'acide tartrique, du sucre, la liqueur de Cohn diluée, une liqueur analogue exempte d'acide libre, composée par M. Guignard, etc.

La stérilisation des vases et l'ensemencement ont été effectués avec les précautions connues. Tous les vases ont été disposés dans des étuves vitrées, et maintenus à une température comprise entre 20 et 25°.

Dans le cas où les vases sont tout à fait clos, leurs dimensions doivent être telles qu'il subsiste une proportion notable d'oxygène libre à la fin de l'expérience. Mais, si le col est simplement obturé par un tampon de ouate, le renouvellement lent de l'atmosphère intérieure suffit pour assurer cette condition.

Cependant, il convient d'ajouter que les conditions d'oxydation ne doivent pas être trop actives, ainsi que j'en ai déjà fait la remarque (1). Si la coucheensemencée est trop mince, c'est-à-dire si le rapport entre l'oxygène de l'air et la matière organique vivante est trop immédiate et considérable, les microorganismes efficaces sont détruits ; ou, plus exactement, ils cessent de fixer l'azote.

En raison de ce fait, les ballons de 6 litres ont fourni, pour la plupart, des résultats nuls, quelques-uns même des pertes d'azote ;

(1) Sur quelques conditions générales de la fixation de l'azote par la terre végétale (*Ann. Chim. Phys.*, 6^e série, t. 16, p. 455).

| NATURE
du microorganisme. | MÉLANGES NUTRITIFS. | VASES. | AZOTE | | GAIN
en centimes
de
l'azote initial. |
|--------------------------------|---|---|----------|--------|---|
| | | | initial. | final. | |
| I. Bactéries du sol mélangées. | Acide humique. | Flacon de 1 litre bouché à l'émeri,
stérilisé. | 7.7 | 13.3 | Gain 57 0/0. |
| | Idem. | Ballon de 6 litres stérilisé, fermé
avec coton. | 38.4 | 36.0 | Perte légère. |
| | Acide humique et kaolin. | Flacon de 1 litre bouché à l'émeri,
stérilisé. | 8.3 | 12.7 | 53 0/0. |
| | Idem. | Ballon de 6 litres stérilisé, fermé
avec coton. | 41.3 | 41.1 | Nul. |
| II. Bactéries A. | Kaolin. | Flacon de 1 litre bouché, stérilisé. | 7.9 | 19.7 | 150 0/0. |
| | Idem. | Ballon de 6 litres stérilisé, etc. | 34.5 | 45.5 | 32 0/0. |
| | Acide humique, kaolin,
liquide Cohn. | Flacon de 1 litre bouché, stérilisé. | 10.2 | 18.6 | 80 0/0. |
| | Idem. | Ballon de 600 centimètres cubes stérilisé,
fermé avec coton. | 13.3 | 19.3 | 44 0/0. |
| III. Témoin non ensemencé. | Acide humique, kaolin,
liquide Cohn. | Ballon de 600 centimètres cubes stérilisé,
fermé avec coton. | 13.0 | 14.0 | Nul. |
| | Acide humide, kaolin,
liquide Cohn. | Ballon de 6 litres stérilisé, etc. | 43.3 | 47.0 | Dontaux
ou négligeable. |
| IV. Bactéries B. | Idem. | Flacon de 1 litre bouché, stérilisé. | 11.0 | 13.0 | |
| | Kaolin, sucre, acide humique. | Ballon de 600 centimètres cubes,
fermé avec coton. | 17.0 | 19.0 | 74 0/0. |
| V. Bactéries E. | Kaolin, acide humique,
liquide Cohn. | Flacon de 1 litre stérilisé, etc. | 10.7 | 18.6 | |
| | Kaolin, sucre, liquide Cohn. | Ballon de 600 centimètres cubes
stérilisé, etc. | 13.8 | 18.9 | 37 0/0. |
| VI. Bactéries F. | Idem. | Ballon de 6 litres stérilisé, etc. | 43.9 | 44.0 | Nul. |
| | Acide humique, kaolin,
liquide Cohn. | Flacon de 1 litre bouché, stérilisé. | 11.0 | 13.0 | |
| | Kaolin, sucre, liquide Cohn. | Ballon de 600 centimètres cubes stérilisé. | 16.4 | 16.7 | |

Il résulte de ces expériences que le sol renferme certaines bactéries, qui déterminent la fixation de l'azote sur les matières organiques susceptibles de concourir à leur nutrition. Cette propriété est manifeste avec les bactéries mélangées, employées dans les premiers essais. Mais elle n'appartient pas à toutes indistinctement, car elle existe pour les bactéries A et E, tandis que les bactéries B et F n'ont fourni que des variations nulles, ou du même ordre de petitesse que le témoin.

Ces résultats ont été obtenus avec des liquides stérilisés et des cultures pures. Ils auraient été sans doute plus accusés, si la trop longue durée des essais et la dessiccation des matériaux n'avaient pas fini par amener la mort des bactéries.

DEUXIÈME SÉRIE. — *Bactéries des racines de légumineuses*
(Lupin).

Il y a eu fixation d'azote, comme avec les bactéries A et E du sol.

Troisième série. — *Aspergillus niger* (Semence pure. Étuve 20-25°).

| MÉLANGES MTTATIFS. | VASES. | DURÉE. | AZOTE | | GAIN
en
centièmes. | POIDS FINAL
de
la matière
totale. | REMARQUES. |
|---|---|----------|----------|--------|--------------------------|--|--|
| | | | initial. | final. | | | |
| I. Liqueur Cohn, 1 gr. acide
tartrique, nonensemencé. | Ballon de 600 centimètres cubes
stérilisé, fermé avec coton. | Un mois. | 24.9 | 24.4 | Nul. | gr
» | Témoin. |
| II. Liqueur Cohn, 1 gr. acide
tartrique,ensemencé..... | Ballon de 600 centimètres cubes
stérilisé, fermé avec coton. | Un mois. | 24.9 | 31.3 | 26 % | 0,465 | Mém. |
| | Cristallisoir sous une cloche posée
sur plaque rodée. | Mém. | 27.1 | 33.9 | 23 | » | Mém. |
| III. Liqueur Cohn, 1 gr. acide
tartrique,ensemencé. | Cristallisoir sous une cloche posée
sur plaque rodée. | Un mois. | 27.1 | 37.1 | 37 | 0,408 | Mém. |
| IV. Liqueur Cohn, 1 gr. acide
tartrique,ensemencé..... | Cristallisoir sous cloche. | Un mois. | 27.1 | 33.1 | 18 | » | Placé dans un champ
électrique, sous
l'influence con-
tinuée d'un poten-
tiel de 128°. |
| | Mém. | Mém. | 27.1 | 26.6 | 35 | 0,314 | Mém. |

Dans deux de ces expériences (III), on a fait intervenir un champ électrique, dont l'influence sur le développement de l'*Aspergillus* n'a pas été sensible. L'*Aspergillus* s'est d'ailleurs bien développé et il a fructifié dans tous les essais. Il subsistait vivant, à la fin. A ce moment, les liqueurs renfermaient en outre des traces de mucorinées. On remarquera que l'acide tartrique, employé comme milieu nutritif, a été consommé, ou détruit, en proportion considérable.

Une autre série similaire a donné des résultats du même ordre, le témoin n'ayant pas non plus varié sensiblement et l'électricité n'ayant pas exercé d'influence spéciale. Les vasesensemencés ont produit cette fois des accroissements d'azote, qui se sont élevés jusqu'au triple de la dose initiale; mais les cultures étaient moins pures, l'*Aspergillus* se trouvant mêlé, à la fin, avec une dose notable de moisissures (*Penicillium*?).



TABLEAU

QUATRIÈME SÉRIE. — *Alternaria tenuis*.

| MÉLANGES NUTRITIFS. | VASES. | DURÉE. | AZOTE | | GAIN
en centièmes. |
|--|---|--|----------|--------|--------------------------------|
| | | | initial. | final. | |
| I. Kaolin, sucre, liqueur de Cohn, non
ensemencé. | Ballon de 600 centimètres cubes
stérilisé, bouché avec du coton. | Du 1 ^{er} décembre 1892
au 9 avril 1893. | 11.3 | 13.0 | Nul ou négligeable.
Témoin. |
| II. Kaolin, sucre, liqueur de Cohn..... | Ballon de 600 centimètres cubes
stérilisé, etc. | Du 1 ^{er} décembre 1892
au 9 avril 1893. | 18.1 | 38.9 | 49 0/0. |
| | Mém. | Mém. | 18.1 | 37.1 | 50 0/0. |
| | Mém. | Mém. | 18.1 | 34.7 | 36 0/0. |
| III. Autre mélange nutritif..... | Ballon de 600 centimètres cubes
stérilisé, etc. | Du 1 ^{er} décembre 1892
au 9 avril 1893. | 11.3 | 33.4 | 98 0/0. |
| Le végétal s'est bien développé; culture pure. | | | | | |

CINQUIÈME SÉRIE.

Dans une autre série similaire, une moisissure analogue, jaunâtre, exempte de chlorophylle, constituée par un *Gymnoascus* (1) à l'état ascophore, et qui paraissait répondre à une culture pure, a été produite par un ensemencement exécuté à l'aide de quelques parcelles du sable argileux de la station de chimie végétale de Meudon. En même temps, on a observé des fixations d'azote, s'élevant respectivement à 37, à 75 et à 143 centièmes, dans trois essais distincts; le détail en est exactement semblable à celui des expériences précédentes.

Ces expériences montrent qu'il existe des microorganismes, d'espèces fort diverses, exempts de chlorophylle, et aptes à fixer l'azote : spécialement certaines bactéries du sol. On remarquera que la nutrition de ces êtres ne paraît pas susceptible d'être entretenue par le carbone et l'hydrogène, résultant de la décomposition de l'acide carbonique et de l'eau atmosphérique ; *elle est, dès lors, corrélative de la destruction de certains principes hydrocarbonés, tels que le sucre ou l'acide tartrique*, jouant, en quelque sorte, le rôle d'aliments pour les bactéries et microorganismes. C'est ce que montrent les pesées exécutées dans la troisième série d'expériences. En même temps que les microbes fixent l'azote, il faut qu'ils rencontrent, dans le milieu où ils vivent, des matières propres à les nourrir. Il paraît même utile que ces matières renferment déjà quelque peu de principes azotés, pour donner aux êtres inférieurs le minimum de vitalité indispensable à l'absorption de l'azote libre. Mais si ces principes azotés sont trop abondants, la bactérie vivra de préférence à leurs dépens ; l'expérience prouve qu'elle est plus florissante dans les milieux riches en azote combiné que dans les milieux pauvres, où elle est obligée d'exécuter un travail spécial pour fixer l'azote libre. Cette condition a dû tendre à limiter la fixation de l'azote dans les expériences actuelles ; car dès que la dose d'azote est devenue suffisante, la bactérie doit continuer à vivre aux dépens des débris des générations antérieures. C'est sans doute une condition de ce genre qui a déterminé la limite de l'absorption de l'azote par certains sols, dans mes anciennes observations (2).

Dans tous les cas, le sol végétal, ou plus exactement les compo-

(1) D'après la détermination de M. Costantin.

(2) *Ann. Chim. Phys.*, 6^e série, t. 14, p. 487.

sés hydrocarbonés qu'il contient, s'épuiseraient plus ou moins rapidement, sous ces influences multiples; si les matières organiques nécessaires n'étaient pas régénérées par la végétation des plantes pourvues de chlorophylle. Les fixateurs d'azote et les fixateurs de carbone jouent, dès lors, un rôle complémentaire, soit qu'ils vivent d'une façon indépendante les uns des autres, soit qu'ils aient été associés par symbiose, comme il arrive pour les Légumineuses. En tout cas, le point de départ de la fixation de l'azote réside, non dans les végétaux supérieurs, mais dans certains des microorganismes inférieurs qui peuplent la terre végétale.

Ce mémoire a été lu à l'Académie le 24 avril 1893. Deux mois après, il a reçu une confirmation remarquable par un travail de M. Winogradsky, exécuté par une méthode analogue et avec des résultats non moins caractérisés. En effet, ce savant a obtenu un grand bacille qui détermine la fixation de l'azote, même dans des milieux qui en étaient primitivement exempts, mais en déterminant la destruction des principes hydrocarbonés qui lui servent d'aliments.

La doctrine de la fixation de l'azote élémentaire par les organismes inférieurs du sol, doctrine que j'ai introduite dans la science depuis neuf années, se développe ainsi de plus en plus et la connaissance des mécanismes qui y président est chaque jour davantage approfondie.

N° 143. — Études sur la formation de l'acide carbonique et l'absorption de l'oxygène par les feuilles détachées des plantes; par MM. BERTHELOT et G. ANDRÉ.

L'étude des transformations que les feuilles éprouvent, une fois qu'elles ont été séparées de la plante et abandonnées à elles-mêmes, est des plus intéressantes, tant pour la connaissance de leurs réactions biologiques et chimiques, que pour celle de la circulation des éléments à la surface du globe. Les feuilles détachées éprouvent, en effet, des réactions multiples, attribuables les unes à l'influence purement chimique, les autres aux métamorphoses biologiques, provoquées par des causes internes ou par des agents microscopiques.

Ces métamorphoses offrent une liaison évidente avec les échanges gazeux fondamentaux entre l'atmosphère et la plante, qui caractérisent la respiration végétale; ainsi qu'avec les réactions qui tendent à ramener les principes immédiats des feuilles, soit à l'état des

composés binaires, tels que l'eau et l'acide carbonique, soit à l'état du terreau et des principes constitutifs de la terre végétale.

Voici la méthode suivie :

On a pris des feuilles fraîches, empruntées à trois espèces usuelles, telles que :

Le blé, plante herbacée annuelle, d'une dessiccation facile et qui en anéantit rapidement la vitalité ;

Le *sedum maximum*, plante herbacée vivace, dont les feuilles gorgées d'eau ne perdent celle-ci, et par suite leur vitalité, que lentement et difficilement à la température ordinaire ;

Enfin le coudrier (*Corylus avellana*), plante ligneuse, dont les feuilles offrent une structure toute différente des précédentes, tout en étant susceptibles d'une prompte dessiccation.

La composition élémentaire (carbone, hydrogène, azote, oxygène, cendres, eau) de chacune de ces feuilles a été déterminée au début. Elle sera donnée pour les échantillons mêmes employés dans chaque expérience, c'est-à-dire pour une prise faite dans la même cueillette et dans des conditions identiques.

PREMIER GROUPE

EXPÉRIENCES FAITES VERS 100-110°

Ces expériences ont pour but d'étudier, de préférence, le côté purement chimique du phénomène, c'est-à-dire les réactions susceptibles d'absorber de l'oxygène et de produire de l'acide carbonique, indépendamment des actions biologiques attribuables, soit aux cellules de la plante, soit aux microorganismes extérieurs.

PREMIÈRE SÉRIE. — Feuilles chauffées dans un courant d'hydrogène pur.

I. — Blé (mai 1893).

| | |
|---|------------|
| Le poids des feuilles humides employées dans l'expérience exécutée avec un courant d'hydrogène s'élevant à | gr
28,8 |
| La température intérieure du ballon a atteint 94°, au bout de 10 minutes. Après 1 h. 30 m. de chauffage, le poids de l'acide carbonique formé CO ² , a été trouvé..... | 0,0128 |
| Après 2 h. 30 m. consécutives (99° étant la température intérieure du ballon), on trouve CO ² | 0,0091 |
| Puis après 5 heures encore (100-110°), CO ² | 0,0222 |

La dessiccation est alors sensiblement complète.

On continue l'opération :

Après 3 h. 30 m. encore (température intérieure du ballon 110°),

CO² 0,0104

Puis 3 heures encore (108°),..... 0,0025

Total 15 h. 30. Acide carbonique total..... 0,0574

Eau condensée en nature dans un récipient refroidi..... 20,6

Cette expérience offre des circonstances dignes d'intérêt.

L'eau condensée a été trouvée sensiblement pure; elle ne renfermait pas d'acide acétique, mais une trace d'alcool et de matière camphrée, s'élevant à 0^{sr},04 environ.

Le poids total de l'acide carbonique formé s'élève à 0^{sr},0574; il représente 0,73 0/0 du poids de la matière sèche et il renferme les 0,41 centièmes du poids de son carbone.

La formation de ce gaz a lieu peu à peu, et même elle se partage en plusieurs phases assez distinctes : la première, accomplie au voisinage des 100°, répond à peu près au tiers de l'acide carbonique produit, soit en fait : 0^{sr},0219.

La température étant portée alors de 100° à 110°, une nouvelle proportion à peu près égale d'acide carbonique a été éliminée, soit 0^{sr},0227; tandis que l'eau a distillé presque entièrement.

Enfin quand la quantité d'eau, éliminée à chaque instant, est devenue assez faible pour que la température intérieure du ballon pût être portée sensiblement au même point (108-110°) que celle du bain d'huile, il s'est fait un dernier dégagement d'acide carbonique, voisin de la moitié du précédent, soit 0^{sr},0128.

II. — *Sedum maximum* (19 juin 1893).

On a obtenu, en chauffant les feuilles dans un courant d'hydrogène :

Après 4 heures (100° température intérieure) CO²... 0^{sr},0089

Puis 4 heures (100-110°)..... 0,0032

Total 0,0121

Eau recueillie à 100° (4 h.) 24^{sr},6

— 100-110° (4 h. consécutives)..... 3,7

Total 28,3

Le poids total de l'acide carbonique formé représente les 0,44 centièmes de celui de la matière sèche et il renferme les 0,29 centièmes de son carbone.

III. — *Corylus avellana*.

Le poids de l'acide carbonique recueilli représente les 0,71 centièmes du poids de la matière et il renferme les 0,42 centièmes du poids de son carbone.

En résumé, les feuilles des trois plantes, chauffées vers 110°, dans un courant d'hydrogène, ont fourni des résultats analogues. La proportion même de l'acide carbonique obtenu aux dépens d'un même poids de feuilles sèches, a été peu différente, soit :

| | |
|------------------------------|----------------|
| Pour le blé..... | 0.73 centièmes |
| Pour le <i>sedum</i> | 0.44 — |
| Pour le <i>corylus</i> | 0.42 — |

rapprochement d'autant plus frappant que les feuilles appartiennent à des familles distinctes.

Le volume de l'acide carbonique ainsi dégagé s'élevait à environ trois fois et demie celui de la matière sèche avec le blé, et à plus du double avec le *sedum* et le *corylus*.

La lenteur du dégagement du gaz recueilli plus haut, offre tous les caractères d'une décomposition chimique véritable.

Cette décomposition est due principalement à la réaction de l'eau sur les principes immédiats de la plante vers 100 à 110°. En effet, elle cesse complètement, d'après les expériences précédentes, quand la dessiccation est accomplie.

Rappelons que l'oxygène libre ne concourt pas au phénomène, puisque ce dernier s'accomplit dans une atmosphère d'hydrogène.

La plante desséchée à 110° dans l'hydrogène est même devenue presque inaltérable par l'oxygène de l'air sec, même vers 110°, ou plus exactement incapable de produire une nouvelle dose d'acide carbonique.

On voit par là que la dessiccation, même rapide, d'une plante en modifie la composition : certains principes immédiats sont détruits dans ces conditions, et leur poids est assurément beaucoup plus considérable que celui de l'acide carbonique, simple fraction résultant de leur dédoublement. Cette circonstance ne doit pas être oubliée dans les analyses de plantes, entreprises en vue de la physiologie végétale, ou pour tout autre motif.

Une telle altération se manifeste ici par une production d'acide carbonique, production indépendante de toute oxydation. En raison de la température peu élevée à laquelle elle a été accomplie au sein de l'hydrogène, on ne saurait penser à autre chose qu'à un

dédoublement, accompli par fixation d'eau et analogue à celui des éthers carboniques et composés congénères; conclusion à laquelle nous étions déjà arrivés par nos recherches précédentes sur les carbonates contenus dans les plantes (1).

Cet acide carbonique, conformément à la théorie des réactions étherées, ne se dégage pas d'un seul coup, mais en suivant la marche progressive d'un dédoublement de plus en plus ralenti. L'élévation de la température l'active, comme on vient de le voir; puis il se ralentit de nouveau et finit par être sensiblement nul.

Insistons, en terminant, sur ce fait que la feuille a développé ici de l'acide carbonique par des réactions purement chimiques et sans absorber d'oxygène : ce sont des résultats qu'il convient de ne pas oublier dans les études de physiologie, et spécialement dans celles relatives à la respiration végétale.

DEUXIÈME PARTIE. — Feuilles chauffées dans un courant d'air.

Après avoir étudié la formation de l'acide carbonique par dédoublement, sous les seules influences de la chaleur et de l'eau, nous avons examiné les résultats obtenus lorsqu'on réunit à ces influences celles de l'oxygène; l'action propre de l'oxygène pouvant être ainsi constatée par comparaison.

I. — Blé (15 mai 1893).

| | | | | |
|--------|----------------------------------|---|--------------------------|----------|
| Après | 2 ^{h.} 30 ^{m.} | à 98° (thermomètre intérieur du ballon) | CO ² = 0,0402 | } 0,0858 |
| Puis | 3 " | (100-110°) | 0,0197 | |
| Puis | 5 " | à 110° | 0,0255 | |
| Puis | 2 " | " | 0,0057 | |
| Puis | 3 30 | " | 0,0000 | |
| Total. | 16 " | | 0,0911 | |

Les nombres obtenus pour l'acide carbonique sont plus que doubles de ceux qui ont été observés avec les mêmes feuilles dans un courant d'hydrogène : ce qui montre l'influence propre de l'oxygène sur la réaction.

Le dégagement de l'acide carbonique a eu lieu également d'une manière progressive. L'excès dans sa formation, en présence de l'oxygène, se manifeste dès le début de l'expérience, et le phénomène se décompose pareillement en deux phases, dont la première correspondant au dégagement de la majeure partie de l'eau.

(1) *Ann. Chim. Phys.*, 6^e série, t. 10, p. 101.

On peut préciser davantage, en traçant les courbes du dégagement gazeux en fonction du temps, pour les mêmes températures. On obtient ainsi (1) :

| | | Dans l'hydrogène. | Dans l'air. |
|-------|------------|-------------------|-------------|
| | h. m. | mgr | mgr. |
| Après | 1 30..... | 12,8 | (33) |
| — | 5 30..... | (33,0) | 59,9 |
| — | 12 30..... | 55,0 | 91,1 |
| — | 16 00..... | 57,4 | 94,1 |

Au début de la première phase, la température intérieure du ballon demeurant voisine de 100°, on a trouvé que la production de l'acide carbonique, pour un même poids de matière, était à peu près trois fois aussi rapide en présence de l'air qu'en présence de l'hydrogène.

L'élimination progressive de l'eau ayant permis de porter ensuite la température intérieure de 100° à 110°, la production de l'acide carbonique s'est accélérée dans l'air, aussi bien que dans l'hydrogène. Mais, durant cette nouvelle période, le poids de l'acide carbonique formé dans l'air par 1 gramme de matière sèche, comparé à celui qui se forme dans un temps donné dans l'hydrogène, ne surpasse plus ce dernier que suivant une proportion inférieure à celle du début.

Enfin le départ des dernières traces d'eau ne répond, dans un cas comme dans l'autre, qu'à un poids minime d'acide carbonique, la formation de ce dernier en étant corrélatrice.

En résumé, la présence de l'oxygène accroît continuellement la dose de l'acide carbonique : ce qui atteste un phénomène d'oxydation, accompli d'ailleurs surtout et en présence de l'eau.

II. — *Sedum maximum*.

Mêmes résultats généraux.

III. — *Corylus avellana*.

Mêmes résultats généraux.

Le volume de l'acide carbonique formé en présence de l'air représente cinq à six fois le volume des feuilles sèches, et deux fois celui des feuilles humides, dans le cas du blé et du *corylus*. Cet acide carbonique résulte à la fois d'un dédoublement progressif, accompli même dans l'hydrogène, et d'une oxydation réalisée dans

(1) Les chiffres calculés sont indiqués entre parenthèses; les autres résultent d'observations directes.

l'air et dont les effets s'ajoutent à ceux de la réaction précédente; l'une et l'autre étant déterminées, ou tout au moins facilitées, par la présence de l'eau.

Les phénomènes d'oxydation produisent à cet égard des effets égaux environ à ceux du dédoublement simultané avec les feuilles de blé; et la proportion entre les deux actions est presque la même avec les feuilles du *sedum*. Enfin, avec le *corylus*, la dose relative d'acide carbonique, produite par oxydation, est un peu moindre, soit la moitié à peu près de la dose produite par dédoublement.

Ces résultats donnent quelque idée générale de la nature des principes immédiats, dont la destruction engendre l'acide carbonique. Mais, pour pénétrer davantage dans la connaissance des phénomènes, il importe d'examiner de plus près la corrélation entre le dégagement de l'acide carbonique et la présence de l'eau dans la plante; il importe surtout de déterminer les doses d'oxygène absorbées et leur rapport avec celles de l'acide carbonique produit, tant par dédoublement que par oxydation.

TROISIÈME SÉRIE. — *Feuilles immergées dans l'eau.*

Les expériences montrent que les feuilles humides entourées d'air seront oxydées plus rapidement que les mêmes feuilles immergées dans l'eau. Cette différence peut être expliquée si l'on remarque que les feuilles humides entourées d'air ou d'eau, subissent d'une façon analogue les influences chimiques de l'eau, mais non celles de l'air. En effet, le contact de l'oxygène avec la surface des feuilles humides plongées dans l'air est bien plus complet, et surtout son renouvellement est plus facile, que dans le cas où les feuilles sont immergées au sein de l'eau. Dans ce dernier cas, une fois que l'oxygène contenu dans l'eau a été absorbé au contact des feuilles, un certain temps est nécessaire pour qu'une nouvelle dose, empruntée à l'oxygène de l'air, se dissolve dans l'eau et parvienne au contact des feuilles, condition nécessaire pour en renouveler l'action.

De là une circonstance spéciale, fort marquée dans les observations : c'est que le dégagement de l'acide carbonique avec les feuilles immergées semble se prolonger indéfiniment.

QUATRIÈME SÉRIE. — *Feuilles humides dans un ballon rempli d'oxygène.*

On opère en vase scellé sur un volume connu d'oxygène, en chauffant le tout à 100° pendant quelques heures. On détermine :

1° Le rapport entre le volume de l'oxygène absorbé et celui de l'acide carbonique produit;

2° L'excès de l'oxygène absorbé sur l'oxygène qui a concouru à former l'acide carbonique;

3° Enfin le rapport entre le poids de l'acide carbonique et celui du carbone des feuilles mises en expérience.

I. — *Blé* (25 mai 1893).

Feuilles humides, 11^{gr},6; sèches, 2^{gr},50, renfermant C = 1^{gr},075.

| | | | |
|--|---------------------|---|-------------------|
| Volume initial de l'oxygène (réduit)..... | 130,1 ^{cc} | } | 1,7 ^{cc} |
| Volume final de l'oxygène (réduit)..... | 128,4 | | |
| Volume de l'acide carbonique (réduit)..... | " | | 5,3 |
| Volume de l'oxygène absorbé (réduit)..... | " | | 7,0 |

Le rapport en volume de l'oxygène absorbé à l'acide carbonique formé est égal à $\frac{7,0}{5,3} = 1,32$; c'est-à-dire qu'un quart de l'oxygène est demeuré fixé sur la matière, en outre de celui qui a concouru à former l'acide carbonique. Ces rapports sont essentiels à noter, comme termes de comparaison pour la respiration végétale.

On tire des nombres ci-dessus :

| | |
|---|----------------------|
| Poids de l'oxygène absorbé..... | 10,01 ^{mgr} |
| Poids de l'acide carbonique formé..... | 10,49 |
| Poids du carbone contenu dans l'acide carbonique..... | 2,86 |
| Poids de l'oxygène contenu dans l'acide carbonique..... | 7,63 |
| Excès d'oxygène absorbé sur ce dernier..... | 2,38 |

On en déduit que la matière sèche a absorbé les 0,48 centièmes de son poids d'oxygène, en formant une dose d'acide carbonique qui contient les 0,27 centièmes du poids du carbone initial.

II. — *Sedum maximum* (juin 1893).

| | |
|---|---------------------|
| Poids de l'oxygène absorbé..... | 13,2 ^{mgr} |
| Poids de l'acide carbonique formé..... | 18,2 |
| Poids du carbone contenu dans l'acide carbonique..... | 4,9 |
| Poids de l'oxygène contenu dans l'acide carbonique..... | 13,3 |
| Excès d'oxygène absorbé sur ce dernier..... | nul |

III. — *Corylus avellana* (cinq expériences).

| | (12). | (13). | (14). | (15). | (16). |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|
| | mgr | mgr | mgr | mgr | mgr |
| Poids de l'oxygène absorbé..... | 42,0 | 70,6 | 47,7 | 37,9 | 47,7 |
| Poids de CO ² formé..... | 35,8 | 51,1 | 31,3 | 24,7 | 26,5 |
| Poids du carbone de CO ² | 9,8 | 13,9 | 6,6 | 6,7 | 7,2 |
| Poids de O et de CO ² | 26,0 | 37,2 | 17,7 | 18,0 | 19,4 |
| Poids de l'excès d'oxygène absorbé..... | 16,0 | 33,4 | 30,0 | 19,0 | 28,4 |

L'oxygène absorbé a surpassé constamment celui de l'acide carbonique et s'est élevé au double et presque au triple, dans l'une des expériences. Ces variations singulières attestent l'existence de matières oxydables dans les feuilles; matières dont le degré d'oxydation varie probablement suivant des circonstances minimes en apparence, et qui dépendent du mode de l'attaque initiale. Une portion de ces réactions ne paraît pas d'ailleurs corrélative de celles qui produisent l'acide carbonique.

Ces variations, et plus généralement les diversités des conditions de durée et de température, dans lesquelles les essais ont eu lieu, rendent fort délicates les comparaisons entre les résultats obtenus, soit avec une même plante, soit avec des plantes différentes, pour nos diverses séries. Cependant, en se limitant aux mesures faites à 100° et, plus strictement encore, aux chiffres obtenus au bout de deux heures, chiffres faciles à obtenir en traçant les courbes des expériences, on peut espérer obtenir des résultats comparables.

Voici les nombres ainsi obtenus : après deux heures à 100°, on a trouvé pour les poids d'acide carbonique dégagés par 1 gramme de matière sèche :

| | Dans
l'hydrogène. | Dans
l'oxygène. |
|------------------------------|----------------------|------------------------|
| | mgr | mgr |
| Avec le blé | 2,2 | 4,1 |
| Avec le <i>sedum</i> | 1,8 | 5,0 |
| Avec le <i>corylus</i> | 3,3 | 6,4 à 8,2. En moy. 7,1 |

Les nombres obtenus, en présence de l'oxygène pur, sont bien supérieurs aux nombres observés en présence de l'hydrogène.

Mais la comparaison devient plus intéressante, si on la fait porter sur l'oxygène absorbé. En effet, s'il était permis d'admettre que les poids d'acide carbonique formés dans l'hydrogène aurait également pris naissance dans l'oxygène, par les mêmes réactions

exercées d'une façon indépendante, il en résulterait d'abord les poids d'acide carbonique formés sous une influence purement oxydante, dans les mêmes conditions définies plus haut, soit, pour 1 gramme de matière sèche :

| | | | |
|------------------------------|--------------|--------------|--------------|
| | mgr | mgr | mgr |
| Avec le blé..... | 4,4 | — 2,2 | = 1,9 |
| Avec le <i>sedum</i> | 5,0 | — 1,8 | = 3,2 |
| Avec le <i>corylus</i> | 7,1 | — 3,3 | = 3,8 |

et il resterait un excès d'oxygène absorbé par les principes immédiats de la plante, indépendamment de celui qui est entré dans la composition de l'acide carbonique; excès tel que

| | |
|------------------------------|------------------------|
| | mgr |
| Pour le blé..... | 2,2 |
| Pour le <i>sedum</i> | 0,0 |
| Pour le <i>corylus</i> | 3,3 à 8,5. En moy. 6,0 |

On remarquera que la feuille du *corylus avellana*, la moins riche en eau des trois espèces envisagées à l'état vivant, est en même temps celle dont les principes immédiats sont les plus oxydables; tandis que les feuilles du *sedum*, où l'eau abonde le plus, sont les moins oxydables : opposition qui se retrouve dans les phénomènes physiologiques.

Ces doses d'oxygène deviendraient bien plus considérables, si nous envisagions la totalité de l'acide carbonique susceptible d'être dégagé au sein de l'hydrogène, au bout d'un temps plus ou moins long : notre calcul fournit donc, pour l'oxygène absorbé sans compensation, des nombres minimum.

Sans doute, il n'est pas possible d'isoler aussi rigoureusement ces divers effets. Cependant les chiffres précédents donnent au moins une idée de leur rôle respectif dans les métamorphoses purement chimiques de la feuille, et il est indispensable d'en tenir compte pour l'étude des réactions chimico-biologiques, où l'on a coutume d'établir des calculs et des comparaisons semblables : telles, par exemple, que celles que l'on attribue à la respiration des végétaux vivants. L'absorption de l'oxygène et la production de l'acide carbonique ne présentent pas, chez ces êtres, la corrélation nécessaire qui existe dans les animaux supérieurs, où la nutrition et la respiration constituent un cycle, dans lequel, à l'état normal, l'être reprend un état final sensiblement identique à son état initial. Il en est tout autrement dans les végétaux, tant en raison de la fonction chlorophyllienne, de signe contraire à la respiration, que de ce fait que les produits de réduction et d'oxydation peuvent s'accumuler, indépendamment de l'acide carbonique exhalé.

SECOND GROUPE

EXPÉRIENCES FAITES A LA TEMPÉRATURE ORDINAIRE, AVEC LE CONCOURS DES ACTIONS BIOLOGIQUES

Dans les expériences qui précèdent, nous avons cherché à définir certaines réactions purement chimiques, développées par dédoublement, hydratation et oxydation, aux dépens des feuilles des végétaux : la température de 100 à 110°, mise en jeu pour ces études, écartait toute influence biologique.

Nous allons maintenant exposer des essais faits à la température ordinaire, avec le concours de ces mêmes influences. Ils comprennent deux séries, l'une effectuée avec l'aide d'une dessiccation progressive, l'autre sans enlever d'eau à la matière.

CINQUIÈME SÉRIE. — *Dessiccation progressive, opérée à froid.*

Les feuilles pesées sont placées dans une capsule à fond plat, sur un triangle disposé lui-même au-dessus d'une grande conserve contenant plusieurs kilogrammes d'acide sulfurique concentré. Le tout est déposé sur une glace dépolie, épaisse et on recouvre avec une grande cloche tubulée, jaugeant 4^{lit},5 et remplie d'air.

I. — *Blé* (25 mai 1893).

Les nombres observés (5,27 0/0 du poids des feuilles séchées, contenant 3.4 de leur carbone) sont plus que triples de ceux qui ont été observés avec le blé chauffé à 100-110° dans un courant d'air : circonstance qui met en évidence les actions biologiques exercées aux dépens de la plante, pendant sa dessiccation; la fonction chlorophyllienne se poursuit d'abord jusqu'au moment où elle est arrêté par une dessiccation trop avancée.

On voit en même temps quel peut être l'ordre de grandeur des pertes de poids de la matière organique du foin pendant cette même dessiccation; toutes les fois qu'elle a lieu sans le concours de moisissures, ou d'agents microbiens externes.

II. — *Corylus avellana* (mai 1893).

Phénomènes similaires.

III. — *Sedum maximum* (19 juin 1893).

Cette plante étant gorgée d'eau et douée d'une structure spéciale, sa dessiccation s'accomplit avec une lenteur excessive. Il en

résulte que le dégagement de l'acide carbonique est fort irrégulier et réglé par des influences, dont quelques-unes sont fort différentes de celles qui ont été obtenues dans les conditions précédentes, en raison de l'intervention des agents microbiens extérieurs. En effet, il a fallu trois mois pour arriver à une dessiccation complète, et pendant ce temps, aux actions biologiques internes de la plante se sont ajoutées des influences externes, dues à l'intervention de mucédinées, fort visibles d'ailleurs. Les effets observés ont répondu sensiblement à la marche des altérations progressives d'une plante semblable, morte, mais humide, exposée à l'air, dans les conditions naturelles.

Les phénomènes observés dans ces conditions sont fort différents des précédents. Le poids total de l'acide carbonique exhalé s'est élevé à 23 centièmes du poids de la matière, et la proportion du carbone qu'il renfermait, à 14,1 du poids du carbone de celle-ci, d'après la pesée de la matière et son analyse élémentaire, avant et après l'expérience. Voici, en effet, les résultats de cette analyse :

| | Produit initial. | Produit final. | Perte. |
|------------------|------------------|----------------|---------|
| C..... | 0,6724 | 0,4959 | 0,1765 |
| H..... | 0,0819 | 0,0565 | 0,0254 |
| Az..... | 0,0218 | 0,0207 | 0,0011 |
| O..... | 0,6111 | 0,4257 | 0,1854 |
| Cendres..... | 0,1328 | 0,1404 | -0,0076 |
| Poids total..... | 1,5200 | 1,1392 | 0,3808 |

La perte totale s'élève à 25,1 centièmes, soit un quart du poids de la matière initiale.

Voici comment elle se décompose :

Sur les 0^{gr},1765 de carbone perdu, on doit déduire d'abord 0^{gr},0955, un peu plus de moitié, éliminé à l'état d'acide carbonique, contenant 14,1 0/0 du poids de carbone.

Reste près de moitié de la perte : soit 0^{gr},0810 ou 12,5 0/0 du poids total de son carbone, éliminé sous forme de composés volatils indéterminés (absorbables par l'acide sulfurique du dessiccateur).

L'azote, circonstance remarquable, est demeuré invariable, dans les limites d'erreurs des expériences.

Il en est de même sensiblement des cendres : ce qui fournit un contrôlé pour l'exactitude des résultats.

D'après les chiffres obtenus, les cendres auraient même paru gagner 0^{gr},0076 : soit un cinquantième de leur poids initial. Mais

leur détermination ne comporte pas une semblable exactitude, surtout si l'on tient compte de l'incertitude inévitable sur l'identité de l'échantillon analysé avec l'échantillon soumis à l'oxydation.

Le poids de l'oxygène perdu, divisé par 8, soit 0^{sr},0232, fournit un nombre très voisin de celui de l'hydrogène perdu, soit 0^{sr},0254 : ce qui montre que le dernier élément a été éliminé principalement à l'état d'eau ou de composés volatils équivalents à un hydrate de carbone, tel que l'acide acétique.

S'il s'était produit une dose notable d'alcool ou de carbures gazeux, la formation de ces corps aurait dû se traduire par la perte d'un excès correspondant d'hydrogène.

Ceci prouve que l'oxygène, fixé sur le carbone dans la formation de l'acide carbonique, provenait à peu près en totalité de l'oxygène libre de l'air, à l'exclusion de l'oxygène combiné dans la plante : l'acide carbonique n'a donc pas été produit par des ferments anaérobies, contrairement à ce que l'on a supposé dans la fermentation alcoolique.

On observera encore que le rapport en volume de l'acide carbonique exhalé, comparé à l'oxygène fixé, a été sensiblement égal à l'unité : précisément comme dans les phénomènes respiratoires des animaux.

Mais si ce rapport est observé dans le cours d'une oxydation profonde provoquée par les Mucédinées, telle que celle de l'expérience présente, il n'en est plus de même au début d'une oxydation peu avancée, telle que celle qui a été observée à 110° dans un matras scellé : sans doute parce que cette dernière oxydation a porté d'abord et de préférence sur les principes facilement oxydables que renferme le végétal, tandis qu'une oxydation plus avancée finit par s'exercer principalement sur les hydrates de carbone, qui en constituent la masse fondamentale.

C'est ce que confirme l'analyse élémentaire du produit initial et du produit final, sur lesquels a porté la présente expérience.

Rapportons, en effet, chacun d'eux à 100 parties (cendres déduites), on trouve :

| | Produit initial. | Produit final. |
|---------|------------------|----------------|
| C..... | 48.5 | 49.6 |
| H..... | 5.9 | 5.7 |
| Az..... | 1.6 | 2.1 |
| O..... | 44.0 | 42.6 |

A première vue, on s'aperçoit que la composition centésimale a à peine changé, sauf pour l'azote, dont la proportion relative s'est accrue du tiers. Si nous admettons que cet azote est susceptible

de former, avec une partie de l'hydrogène, de l'ammoniaque éliminable, soit en nature, soit après hydratation, il restera 5,6 d'hydrogène dans le produit initial. Or, l'oxygène total de ce produit exigerait 5,5 d'hydrogène pour former de l'eau : c'est le même poids sensiblement. De même, dans le produit final, il restera, d'après un calcul pareil, 5,3 d'hydrogène, poids précisément égal à celui qui formerait de l'eau avec l'oxygène de la matière.

On peut représenter ces nombres par les relations empiriques que voici. Après élimination de l'azote sous forme d'ammoniaque, ou équivalente, le produit initial, aussi bien que le produit final, répond sensiblement à un hydrate de carbone. Ce produit est voisin des rapports bruts $C^6H^8O^4$, et 12 parties d'un tel hydrate en poids seraient associées avec 2 équivalents d'ammoniaque dans le produit initial ; or, dans la formation du produit final, 3 de ces parties auraient été détruites intégralement, sans séparation d'ammoniaque. Bref, les choses se sont passées comme si une molécule complexe, formée par la condensation de plusieurs molécules primaires d'un tel hydrate de carbone, ou plutôt du glucose générateur $C^6H^{12}O^6$, s'était transformée en une molécule complexe moins condensée, par suite de la destruction intégrale de plusieurs des molécules primaires glucosiques, et cela sans qu'il y ait eu fixation d'eau ou d'oxygène sur la molécule organique. Les choses se passeraient à peu près de la même manière, en principe, que lorsqu'un composé dérivé d'un carbure C^aH^{2p} se change en son homologue inférieur, dérivé du carbure $C^a-mH^{2(p-m)}$, par suite de la destruction, au sein du composé initial, de m molécules du carbure CH^2 fondamental. Seulement, au lieu d'oxyder mCH^2 , on aurait oxydé $mC^6H^{12}O^6$, soit libre, soit associé à l'ammoniaque. Peut-être est-il plus simple de supposer que les hydrates de carbone seuls ont été détruits par oxydation, à l'exclusion des composés azotés.

SIXIÈME SÉRIE. — *Action de l'oxygène à froid, sans dessiccation.*
Corylus avellana (30 juin 1893).

Dans cette expérience, on a étudié les actions oxydantes, déterminées à la fois par les influences cellulaires internes et par les mucédinées extérieures, pendant un laps de temps considérable, et cela en dosant simultanément l'oxygène absorbé et l'acide carbonique produit.

Au sein d'un matras de 155 centimètres cubes environ, on a introduit 10^{gr},6 de feuilles fraîches de *corylus avellana*, pesant à l'état sec 4^{gr},38 et renfermant C = 2^{gr},0616.

On a ajusté le matras avec une trompe à mercure, à l'aide de joints imperméables, et l'on y a fait le vide rapidement. Cela fait, on a laissé rentrer peu à peu de l'air ordinaire, à une température et sous une pression connue : le matras était bien éclairé.

Au bout de vingt-quatre heures, on extrait les gaz ; on les mesure et on les analyse (acide carbonique, oxygène, azote) ; on réintroduit de l'air, etc.

Pendant la première semaine, on a répété ces opérations tous les jours ; plus tard, tous les deux ou trois jours, et cela pendant trois mois et demi, du 30 juin au 9 octobre 1893. On a pratiqué en tout 46 extractions de gaz et analyses, le volume total de l'air introduit s'élevant à 7^{lit},285 (gaz non réduits).

Il se forme ainsi de l'acide carbonique et il disparaît de l'oxygène. Au début, ces phénomènes paraissent dus principalement aux réactions internes des feuilles. Mais, au bout d'une semaine, des moisissures apparaissent et provoquent des effets spéciaux de décomposition et de combustion lente, très dignes d'intérêt par leur analogie avec ce qui se passe dans la décomposition des débris végétaux humides, abandonnés au contact de l'air dans la nature.

A la fin de l'expérience, on dessèche le produit, d'abord dans le vide, à une douce chaleur, en condensant l'eau à l'aide d'un mélange réfrigérant ; puis à l'étuve, à 110°.

On pèse le résidu et l'on en fait l'analyse élémentaire.

Pendant la première semaine, le rapport en volume entre l'acide carbonique et l'oxygène absorbé est demeuré assez voisin de l'unité, soit 46/57 : ce qui répond aux effets ordinaires de la respiration végétale. Les jours suivants, il y a eu absorption d'oxygène, sans production d'acide carbonique : ce qui semble indiquer le terme des réactions internes qui engendrent ce dernier.

Puis, les deux phénomènes ont repris, sous l'influence de moisissures très visibles : le volume d'oxygène absorbé demeurant, en général, supérieur à celui de l'acide carbonique.

L'expérience a été prolongée pendant trois mois et demi, et l'on a dû y mettre fin, sans que la limite en fût atteinte, et même sans qu'il parût y avoir un ralentissement marqué dans les réactions, lesquelles semblaient susceptibles de se prolonger jusqu'à destruction totale de la matière organique.

A ce moment, l'acide carbonique total s'élevait à 900^{cc},3 (gaz réduit), soit 1^{gr},7735.

L'oxygène absorbé = 1013^{cc},4, pesant 1^{gr},4488.

On voit que le rapport en volume

$$\frac{\text{CO}^2}{\text{O}} = 0,89;$$

c'est-à-dire

$$\frac{\text{O}}{\text{CO}^2} = 1,12.$$

L'excès de l'oxygène absorbé sur celui que renferme CO^2 monte à 0^{gr},159.

Le poids du carbone contenu dans CO^2 est égal à 0^{gr},5837.

Le poids de l'acide carbonique dosé s'élève à 41 0/0 du poids de la matière, et il renferme 23,5 0/0 du poids de son carbone.

Le poids de l'oxygène fixé représente 70,3 0/0 du poids de la matière.

On voit que l'oxydation a été poussée cette fois bien plus loin que dans l'expérience faite avec le *sedum*, la dessiccation n'y ayant pas mis un terme, comme dans cette dernière.

L'eau distillée dans le vide, à la fin de l'expérience, et dont le poids recueilli s'élevait à près de 5 grammes, ne contenait ni alcool, ni acide acétique.

L'analyse élémentaire a donné :

| | Produit initial
séché à 110°. | Produit final
séché à 110°. | Perte. |
|------------------|----------------------------------|--------------------------------|---------------|
| | ^{gr} | ^{gr} | ^{gr} |
| C..... | 2,0616 | 1,5174 | 0,5442 |
| H..... | 0,2645 | 0,1796 | 0,0849 |
| Az..... | 0,1030 | 0,1090 | —0,0060 |
| O..... | 1,6368 | 1,0654 | 0,5714 |
| Cendres..... | 0,3141 | 0,3360 | 0,0220 |
| Poids total..... | 4,3800 | 3,2074 | 1,1726 |

Perte totale : 26,8 0/0, se décomposant comme il suit :

Sur les 0^{gr},5442 de carbone perdu, on doit en déduire 0^{gr},4837, c'est-à-dire les 8/9, éliminés à l'état d'acide carbonique ; lequel contenait 23,5 0/0, environ le quart du poids du carbone initial. Il reste 0^{gr},0605, soit 3 0/0 du carbone, éliminé sous forme de composés volatils indéterminés, qui ne sont ni de l'alcool, ni de l'acide acétique.

L'azote est demeuré invariable entre les limites d'erreurs : la stabilité du composé azoté des feuilles, dans ces conditions, est digne de remarque.

Les cendres retrouvées à la fin l'emportent légèrement sur les cendres initiales : ce qui résulte, soit de la difficulté d'opérer les

analyses sur une matière tout à fait homogène, soit et plutôt de l'attaque du verre, au contact des feuilles humides, contact prolongé pendant trois mois et demi.

La matière définitive a pris de l'oxygène, en sus des proportions de l'eau : soit 1,7 0/0 du poids du produit final et 1,2 0/0 du produit initial. Cet excès d'oxygène est, en somme, bien faible.

En comparant la composition centésimale du produit initial et du produit final (cendres déduites), nous trouvons :

| | Produit initial. | Produit final. |
|----------|------------------|----------------|
| C | 50.7 | 52.9 |
| H | 6.5 | 6.3 |
| Az | 2.5 | 3.8 |
| O | 40.8 | 37.0 |

Il est facile de reconnaître que, si l'on suppose l'azote éliminable à l'état d'ammoniaque, la matière restant renferme, au début comme à la fin, un excès d'hydrogène par rapport à la composition d'un hydrate de carbone : cet excès a diminué cependant d'un dixième environ, par le fait de l'oxydation.

Pour préciser, les rapports atomiques bruts sont, pour les produits initial et final :



On voit par ce nombre que la composition élémentaire de la feuille de coudrier n'est pas la même que celle du *sedum* (p. 332). Cependant, en somme, l'oxydation effectuée dans les conditions de nos expériences est représentée en majeure partie par le même phénomène fondamental, c'est-à-dire par la destruction intégrale de plusieurs des molécules glucosiques primaires, génératrices des hydrates de carbone qui constituent la feuille végétale ; ces molécules glucosiques étant brûlées avec formation d'eau et d'acide carbonique, comme au sein des animaux.

Dans ces derniers, à la vérité, les matières azotées sont également brûlées ; mais avec cette circonstance similaire des végétaux et très digne d'intérêt, que le carbone et l'hydrogène seuls sont éliminés sous forme de composés suroxydés, l'azote au contraire s'éliminant sous une forme équivalente à l'ammoniaque, je veux dire à l'état de composés amidés et spécialement d'urée, transformable en ammoniaque par simple hydratation. Ni dans l'économie animale, ni dans les feuilles transformées par les ferments, l'oxydation ne paraît donc porter sur l'azote ammoniacal ou amidé.

Pour oxyder celui-ci, les microbes spéciaux de la nitrification sont nécessaires.

Peut-être n'est-il pas superflu d'ajouter que l'oxydation des feuilles dégage nécessairement une certaine quantité de chaleur, quantité qui peut être évaluée approximativement, d'après les analyses précédentes. Elle sera, en effet, pour chaque molécule glucosique brûlée, voisine de la chaleur de combustion de la cellulose : soit 115^{cal},7 pour chaque atome de carbone (12 gr.) changé en acide carbonique, répondant à la combustion de 27 grammes de matière organique et à l'absorption de 39 grammes d'oxygène. D'après ces nombres et le poids de la matière des feuilles brûlées en trois mois et demi, on peut évaluer la chaleur dégagée pendant un jour. Or, elle aurait été capable d'élever de 8° par jour la température de la matière soumise à l'oxydation, si cette chaleur n'avait pas été dissipée par rayonnement, convection, etc. : valeur qui représente une quantité égale au quart de la chaleur animale développée dans l'organisme humain. Il est clair que, dans le cas où l'on opérerait sur des masses de feuilles suffisantes, cette chaleur, ne se dissipant pas en totalité, tendrait à élever la température jusqu'à un degré supérieur à celle du milieu ambiant. Mais l'énergie ainsi perdue ne se renouvellera pas indéfiniment, comme il arrive chez les animaux supérieurs par le fait de l'ingestion des aliments. Au contraire, dans les conditions actuelles, la matière végétale consommée n'éprouve point de régénération.

N° 149. — Remarques sur l'échauffement et l'inflammation spontanée des foins ; par M. BERTHELOT.

Il n'est aucun agronome qui n'ait eu occasion d'observer le développement de chaleur, en apparence spontanée, qui a lieu dans les foins entassés et mal séchés. Ce phénomène a été souvent attribué à des fermentations spéciales : toute fermentation reposant nécessairement sur une réaction chimique exothermique, c'est-à-dire fournissant l'énergie nécessaire, ainsi que je l'ai établi en 1865 ; tandis que le ferment joue seulement le rôle d'agent provocateur. Autrefois, c'est-à-dire il y a un demi-siècle, l'inflammation du foin était expliquée surtout par une oxydation.

En réalité, d'après plusieurs observations que j'ai eu occasion de faire, le phénomène comprend plusieurs ordres de réactions essentiellement différentes, et sur lesquelles il est utile de donner quelques détails. L'herbe entassée, aussitôt qu'elle a été coupée, pourrit sous l'influence de l'excès d'eau qu'elle renferme, sans que

sa température s'élève sensiblement, et elle devient, comme chacun sait, impropre à l'alimentation du bétail. Si, au contraire, l'herbe est exposée tout d'abord à l'air sur une large surface, les plantes qui la forment se fanent et meurent, et elles perdent alors rapidement l'eau qu'elles retenaient opiniâtrement à l'état vivant, tant à cause de la structure mécanique que de la constitution chimique et biologique de leurs tissus. En même temps elles éprouvent certains phénomènes d'oxydation et d'élimination d'acide carbonique, phénomènes dont nous avons fait, M. André et moi, une étude spéciale. Ainsi se prépare le foin normal, entassé bientôt en meules, puis distribué en bottes.

Cependant, si le foin est mis en meules avant d'être suffisamment sec, il éprouve de nouvelles altérations, distinctes de celles qui répondent aux cas précédents, et accompagnées par un notable dégagement de chaleur, dû à l'intervention des fermentations proprement dites. Mais celles-ci ne sauraient élever indéfiniment la température, la masse atteignant parfois un degré tel que la vie même des microbes jouant le rôle de ferments devient impossible. C'est ce qui arrive au-dessus de 40° pour la fermentation alcoolique. Au-dessus de cette limite, toute transformation dont les ferments organisés sont supposés les agents devrait s'arrêter. Néanmoins, il n'en est pas toujours ainsi dans le foin, et il arrive parfois, au contraire, que l'échauffement provoqué par les fermentations initiales se poursuit au delà de ce terme, comme l'indique un thermomètre plongé dans la masse, qui peut monter à 100° et même au delà, ainsi qu'on l'observe parfois. En même temps, la matière végétale absorbe l'oxygène de l'air; ce qu'il est facile de constater également si l'on extrait les gaz contenus dans la meule à l'aide d'une aspiration modérée, et si l'on y recherche le rapport entre l'azote et l'oxygène, après avoir eu soin d'éliminer l'acide carbonique.

On peut aussi opérer en vase clos et mesurer directement la variation de volume et la diminution de l'oxygène; mais ce mode de procéder ne s'applique pas à des masses considérables et comparables à celle d'une meule de foin. En vase clos, les élévations de température observées sont bien moindres qu'en meules.

Les oxydations dont on obtient ainsi la démonstration, lorsqu'elles s'accomplissent à une haute température, sont d'ordre purement chimique: elles se trouvent exaltées de plus en plus par l'élévation même de la température qu'elles provoquent: celle-ci suffit, à son tour, pour dessécher plus complètement le foin et pour engendrer des produits pyrogénés qui communiquent à certains foins dits

échauffés un goût et une odeur empyreumatiques. Il arrive même que la masse atteint sur quelque point la température nécessaire à son inflammation proprement dite, température fort inférieure au rouge avec des matériaux de cette nature. C'est ainsi que nous avons observé que du foin pouvait prendre feu spontanément dans une étuve maintenue à 140°. Les charbons employés dans la fabrication de la poudre dégagent de l'acide carbonique dès la température de 100°, ainsi que je l'ai observé. Certains peuvent même s'enflammer au contact de l'air, lorsqu'ils ont été refroidis en vase clos. Tous ces phénomènes sont du même ordre.

En résumé, l'élévation de température qui provoque l'inflammation spontanée du foin résulte de réactions purement chimiques, qui portent sur des produits modifiés au début par des fermentations.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Sur les variations de viscosité du soufre fondu; J. BRUNHES et J. DUSSY (*C. R.*, 1894, t. 118, p. 1045). — Dumas, en 1827, et Sainte-Claire Deville, en 1856, ont déjà étudié les variations de fluidité du soufre fondu et ont admis que cette fluidité allait en décroissant lentement depuis le point de fusion jusque vers 150°. A cette température, la substance commencerait à épaissir et prendrait une véritable viscosité vers 180°. Mais ces chimistes n'ont pas indiqué les procédés à l'aide desquels ils ont apprécié les divers degrés de fluidité du soufre fondu.

Les auteurs, pour cela, mesurent le temps qu'emploie, aux différentes températures, une même masse de soufre pour traverser un tube capillaire. Ce tube est assez fin et assez long pour que les lois de Poiseuille soient applicables. L'appareil plonge dans un bain liquide dont la température est maintenue constante pendant chaque expérience.

Les résultats permettent de conclure que la fluidité du soufre croît d'abord comme celle des autres liquides, avec la température. La vitesse d'écoulement augmente depuis le point de fusion jusqu'à une température comprise entre 156° et 157°. A partir de ce terme, elle diminue très rapidement; le corps, après être passé par un *aximum* de fluidité, devient visqueux dans l'intervalle de quelques

degrés, à ce point qu'à 162° il ne peut plus couler dans des tubes de 1 millimètre de diamètre, sous l'action d'une charge mesurée par une colonne de mercure de 700 millimètres. Le soufre subit donc là un véritable changement d'état, suivi d'un autre en sens inverse qu'on peut considérer comme une seconde fusion. La fluidité éprouve dès lors de nouvelles variations avec la température.

Dans la première phase, la vitesse d'écoulement du soufre est, à 156°, égale aux 1796/1000 de celle qu'il a à 115°,5.

En faisant traverser le même tube capillaire par de l'huile d'olive à la température de 25°,5, on constate que l'écoulement du soufre à 115°, 5 est un peu plus de dix fois (10,66) plus rapide que celui de l'huile, quand les charges sont représentées par des colonnes de soufre et d'huile de même hauteur. La pression exercée équivaut, dans un cas, au poids d'une colonne d'huile de 1 mètre de hauteur à 25°,5.

Le rapport de la vitesse d'écoulement de l'eau à celle de l'huile, quand la température est de 25°,5 est connu par des expériences antérieures; il est égal à 205, 43; par suite le rapport de la vitesse d'écoulement du soufre à 115°,5 par rapport à l'eau à 25°,5 est de 0,0518, c'est-à-dire à peu près égal à 1/20, et il est à 156° de 0,093.

P. A.

Sur les propriétés du protoxyde d'azote pur; P. VILLARD (*C. R.* 1894, t. 118, p. 1096). — Pour purifier le protoxyde d'azote, on peut le transformer en hydrate, qu'on dissocie ensuite, ou plus simplement suivre le procédé suivant fondé sur ce fait qu'en dehors des impuretés faciles à éliminer par des absorbants convenables, le protoxyde d'azote ne renferme que de l'air et surtout de l'azote.

Le gaz traverse d'abord des réactifs appropriés, contenus dans un long tube en verre résistant, ou en verre ordinaire enfermé dans un manchon en cuivre pour annuler l'effet de la pression; il sort de là privé de produits absorbables et sec. On le dirige dans un premier tube de verre, où il est liquéfié par refroidissement. La pression s'élève progressivement, indiquant ainsi que l'atmosphère surmontant le liquide, s'enrichit en azote; on laisse échapper, de temps en temps, ce mélange, puis on fait bouillir le protoxyde pour chasser la majeure partie des gaz dissous. Renversant alors le tube, on fait passer le liquide seul dans un tube définitif; les premières portions servent à laver les parois et sont rejetées; une ébullition prolongée achève la purification, et le tube est alors fermé.

Toute cette opération est effectuée dans un appareil rigoureusement hermétique, sans joints ni cuirs gras, les robinets eux-mêmes étant entièrement métalliques.

Le liquide ainsi obtenu est exempt de gaz moins liquéfiables, car sa tension maxima est indépendante du volume de la vapeur, et une élévation de pression de quelques centimètres de mercure provoque la liquéfaction sans résidu. Le retard à l'ébullition peut aller jusqu'à 5 atmosphères, et la température critique s'élève à près de 39°.

L'auteur a mesuré la densité du protoxyde d'azote à l'état liquide et à l'état gazeux.

Les résultats sont représentés par le tableau suivant.

| Température. | Densité | |
|--------------|-------------|---------------|
| | du liquide. | de la vapeur. |
| 0° | 0,9105 | 0,087 |
| 5° | 0,885 | 0,099 |
| 10° | 0,856 | 0,114 |
| 17°,5 | 0,804 | 0,146 |
| 26°,5 | 0,720 | 0,207 |
| 32°,9 | 0,640 | 0,274 |
| 34°,9 | 0,605 | 0,305 |
| 36°,3 | 0,572 | 0,338 |

L'auteur admet que la température critique du protoxyde d'azote pur est 38°,8, nombre supérieur aux valeurs connues. Ce nombre résulte, d'une part, des courbes représentant les densités précédentes ou leurs inverses, d'autre part d'une expérience directe fondée sur la méthode de MM. Cailletet et Colardeau. P. A.

Sur l'électrolyse des solutions ammoniacales des sulfites alcalins; G. HALPHEN [*Journ. de Ph. et de Ch.* (5), t. 29, p. 371].

— L'auteur a observé la formation d'hyposulfate de nickel plus ammoniacal que celui qui est décrit dans les ouvrages en électrolysant une solution nitrique de nickel rendue très ammoniacale et additionnée de sulfite alcalin.

Le même sel qui est en cristaux violets peut être reproduit par simple mélange et agitation d'une solution ammoniacale d'hyposulfate de sonde ammoniacal et d'une solution également ammoniacale d'un sel de nickel.

La présence d'un sel de nickel ou d'acide azotique n'est pas nécessaire à la formation de l'acide hyposulfurique. En électrolysant, en effet, des solutions ammoniacales de sulfites ou de bisul-

fltes alcalins, le liquide obtenu donne par agitation avec une solution ammoniacale de nickel le même précipité cristallin violet. P. A.

Sur l'acide monoéthylphosphorique; J. CAVALIER (*C. R.*, 1894, t. 418, p. 1275). — On a déterminé dans ce travail, la chaleur de saturation de l'acide $\text{PhO}^+\text{H}^+\text{C}^3\text{H}^5$ par la baryte et par les alcalis.

A 1 molécule d'acide dissoute dans 4 litres d'eau on ajoute successivement 3 molécules d'alcali, chaque molécule occupant un volume de 2 litres.

Les dégagements de chaleur observés sont :

| | Sonde. | Potasse. | Ammoniaque. |
|-------------------------------|--------|----------|-------------|
| 1 ^{re} molécule..... | 15,59 | 15,73 | 14,44 |
| 2 ^e — | 13,80 | 13,61 | 12,03 |
| 3 ^e — | 0,86 | 0,85 | 0,53 |

La baryte donne [1 molécule $\text{Ba}(\text{OH})^2$ dissoute dans 12 litres d'eau étant ajoutée à 2 molécules d'acide occupant 8 litres] :

| | |
|--|---------------------------|
| 1 ^{re} $\text{Ba}(\text{OH})^2$ | 32,60 ou 16,30 $\times 2$ |
| 2 ^e — | 27,76 ou 13,88 $\times 2$ |
| 3 ^e — | 0,36 ou 0,18 $\times 2$ |

Ces dégagements de chaleur sont assez considérables et comparables à ceux que donnent les acides énergiques, tels que l'acide sulfurique.

On voit que dans la saturation complète de l'acide monoéthylphosphorique par deux molécules de base, la première molécule dégage une quantité de chaleur toujours plus grande que la seconde. L'acide monoéthylphosphorique se comporte donc comme un corps ayant deux fonctions acides distinctes et se rapproche ainsi des acides oxygénés du phosphore. Toutefois, la différence entre les deux chaleurs de saturation est, en général, plus faible que dans ces acides.

Les deux degrés de saturation de l'acide éthylphosphorique peuvent être décelés facilement par les réactifs colorants : 1 molécule alcaline, ajoutée à 1 molécule d'acide, donne une solution exactement neutre au méthylorange ; avec 2 molécules alcalines, on obtient la neutralité à la phthaléine du phénol.

L'emploi du méthylorange permet de préparer facilement les sels acides de formule $\text{PO}^+\text{C}^3\text{H}^5\text{MH}$, qui n'ont pas encore été signalés.

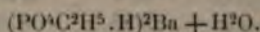
Sel acide de sodium. — Une solution d'acide éthylphosphorique est saturée par de la soude jusqu'à neutralité au méthylorange; par évaporation dans le vide sec, il se dépose une masse cristalline, déliquescente, qui, desséchée dans le vide sec, a pour composition $\text{PO}^+\text{C}^2\text{H}^5\text{NaH}$.

Sel acide de potassium $\text{PO}^+\text{C}^2\text{H}^5\text{KH}$. — Masse cristalline blanche très déliquescente.

Sel acide d'ammonium. — Cristaux transparents, peu altérables à l'air.

Sel acide de baryum. — Le sel neutre de baryum, peu soluble dans l'eau, se dissout facilement dans l'acide éthylphosphorique; le solution concentrée à une douce chaleur laisse déposer par refroidissement des paillettes nacrées, inaltérables à l'air.

Séché dans l'air sec, le sel a pour composition



Sel acide de strontium. — Paillettes solubles dans l'eau.

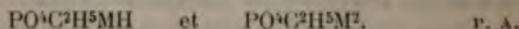
Sel acide de calcium $(\text{PO}^+\text{C}^2\text{H}^5\cdot\text{H})^2\text{Ca}$. — Petits cristaux très solubles dans l'eau, mais plus difficilement que le sel de baryum.

Tous ces sels, chauffés vers 300° , perdent de l'alcool et laissent un résidu de pyrophosphate.

Leurs solutions sont stables, une ébullition prolongée ne les altère pas.

Le sel acide de calcium ne présente pas trace d'une décomposition partielle par l'eau en acide libre et sel neutre insoluble, comme cela a lieu pour le phosphate correspondant. Il est complètement soluble et donne une solution neutre au méthylorange, qui reste neutre, même à l'ébullition, sans donner aucun dépôt.

En résumé, l'acide monoéthylphosphorique présente deux fonctions acides nettement distinctes et donne deux séries de sels définis, correspondant aux formules



Sur la formule de M. van der Waals $\log pc - \log p = f \frac{T_c}{T} - f$;

Ph. A. GUYE [*Arch. Sc. phys. nat. de Genève* (3), t. 34, p. 463]. — Détails complémentaires sur l'emploi de cette formule pour la détermination du poids moléculaire des liquides [voir *Bull.* (3), t. 12, p. 461]. P. G.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 12 JUILLET 1894.

Présidence de M. SCHEURER-KESTNER.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Est proposé pour être membre résident :

M. HÉBRÉ, 25, rue des Écouffes, à Paris, présenté par MM. SCHEURER-KESTNER et LAUTH.

Est proposé pour être membre non résident :

M. Victor VAILLANT, 20, rue Berthollet, présenté par MM. PH. DE CLERMONT et RIBAN.

M. MAUMENÉ présente ses vues sur la constitution générale des corps organiques :

D'abord celle des hydrocarbures ; la loi générale des actions de mélange explique, *seule*, le grand nombre des hydrocarbures, les *vrais* rapports du carbone à l'hydrogène et leur *vrai* mode de condensation.

Les hydrocarbures s'unissent à l'oxygène, dans les rapports de la loi générale contre laquelle aucune apparence n'a de fondement.

Il en est de même des hydrocarbures avec l'azote :

Et de même enfin des corps $C^pH^q.Az^r$ avec l'oxygène, ce qui comprend tous les cas.

M. Maumené montre la fécondité de ces vues par un exemple, celui de l'action de l'alcool tétrénique avec le chlorure de zinc. Wurtz a dû laisser son étude (si soignée) sans explication, M. Maumené démontre les *vrais* mouvements moléculaires de cette action et son calcul *prédit* les résultats de l'analyse ; il donne seul la solution de tous ces problèmes.

MM. TRILLAT et CAMBIER indiquent une méthode pour préparer les homologues du méthylal. Cette méthode consiste à chauffer l'alcool

dont on veut obtenir le dérivé avec du trioxyméthylène et une petite quantité de perchlorure de fer.

Ils décrivent les principaux dérivés qu'ils ont préparés avec les alcools de la série grasse, ceux de la série non saturée et les alcools plurivalents.

M. VILLIERS montre que la réaction des aldéhydes sur les solutions de fuchsine, décolorées par l'acide sulfureux, est applicable aux sucres aldéhydiques, tels que le glucose et le galactose, et que ce réactif permet de différencier ces derniers des sucres céto-siques, tels que le lévulose, la sorbine. Ces derniers, de même que l'acétone pure, ne donnent pas de coloration.

M. VILLIERS indique une modification au réactif qu'il a proposé pour la recherche du chlore en présence du brome et de l'iode. Il emploie un mélange d'aniline et d'orthotoluidine, additionné d'acide acétique. En présence des traces les plus faibles de chlore, l'orthotoluidine, en solution acide, forme une matière colorante bleue, puis violette, paraissant analogue aux safranines.

M. TANRET présente à la Société un nouveau glucoside, la picéine, qu'il a extrait des feuilles du sapin épicéa (*pinus picea*). La picéine $C^{14}H^{18}O^7 \cdot H^2O$ se dédouble, avec fixation d'eau, sous l'influence de l'émulsine et des acides étendus en glucose et picéol $C^8H^{10}O^2$. La picéine est lévogyre : $\alpha_D = 84^\circ$; en même temps qu'éther, elle est alcool tétratmique. Le picéol fond à $108-109^\circ$; il se comporte avec les bases et l'acide benzoïque comme un phénol monoatomique.

M. Tanret montre encore de superbes cristaux orthorhombiques d'une nouvelle glucosane, la lévoglucosane $C^6H^{10}O^5$, qu'il vient d'obtenir en traitant par la baryte, la picéine, la salicine et la coniférine. La lévoglucosane est lévogyre : $\alpha_D = 66^\circ,6$; elle est extrêmement soluble dans l'eau et l'alcool. Sous l'influence des acides étendus, elle s'hydrate et régénère du glucose ordinaire dextrogyre. La découverte de la lévoglucosane justifie les vues émises, en 1860, par M. Berthelot sur les glucosides qui dériveraient, une partie au moins, non plus du glucose mais des glucosanes.

M. MAUMENÉ fait observer la conformité parfaite de la picéine avec les vues qu'il a exposées tout à l'heure. La formule $C^{28}H^{38}O^{14}$ (ou $C^{14}H^{18}O^7$) présente

| | |
|-------------------------------------|------------------|
| L'hydrocarbure $C^{28}H^{38}$ | $168 + 18 = 186$ |
| Uni avec O^{14} | 112 |

Or $186 \times \frac{3}{5} = 111,6$ vrai et en apparence 112

Dans la glucosane $C^{12}H^{10}O^{10}$, on a

| | |
|----------------------|----|
| $C^{12}H^{10}$ | 82 |
| O^{10} | 80 |

ici les poids sont égaux ; les nombres vrais sont 82 et 82 malgré tous les voiles.

M. MOUREU a étudié l'action du chlorure de thionyle sur les acides minéraux. Avec l'acide sulfurique, notamment, il a obtenu un mélange de monochlorhydrine sulfurique et de pyrodichlorhydrine, avec dégagement de HCl et de SO^2 . En outre, il a constaté que le chlorure de thionyle réagit sur les oxalates métalliques, avec formation de chlorure métallique et dégagement de CO^2 , CO et SO^2 ; il ne se forme pas de chlorure d'oxalyte dans la réaction.

M. WYROUBOFF a trouvé que les amidochromates n'existent pas, les sels décrits sous le nom d'amidochromates de potassium, d'ammonium ou de lithium ne sont autres que du bichromate de potassium ou d'ammonium.

M. MOREIGNE a montré que la modification apportée par MM. A. Petit et L. Monfet (*Soc. Pharm.*, 1^{er} mars 1893) à la méthode de Kjeldahl pour le dosage de l'azote *organique et spécialement de l'azote total de l'urine*, donne des résultats absolument inexacts dus à l'emploi du mercure comme oxydant. Il se forme du *sulfate de tétramercurammonium*, qui reste sur le filtre et qui échappe ainsi à l'action de l'hypobromite. On doit supprimer l'emploi du mercure pour rendre la méthode exacte.

La Société a reçu :

Une série de notes de M. Berthelot ;

Une note de M. Lescœur sur les chlorures hydratés ;

Deux notes de M. G. Lepercq : l'une sur l'action des nitrites alcalins sur l' α -bromopropionate d'éthyle ; l'autre sur les nitrosobutyrate de méthyle et d'éthyle ;

Une note de M. Le Bel : *Étude sur la valeur comparée des appareils distillatoires* ;

Une note de M. Genvresse, sur l'action du brome sur les éthers oxydés en présence du soufre ;

Une note de M. A. Berg, sur une réaction des acides alcools.

SÉANCE DU 27 JUILLET 1894.

Présidence de M. ENGEL, vice-président.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre résident :

M. HEBRÉ, 25, rue des Ecoilles, Paris.

Est nommé membre non résident :

M. VICTOR VAILLANT, 20, rue Berthollet.

MM. X. GIVAUDAN et A. TROUILLOT, 35, quai Fulchiron, à Lyon, ont déposé un pli cacheté à la date du 24 juillet 1894.

M. WYROUBOFF montre, à l'occasion de la récente thèse de M. Freundler, que la conception des chimistes sur la symétrie s'écarte notablement de celle qu'établit la géométrie. Les plans ne sont qu'un des éléments de la symétrie ; il existe encore des axes et un centre. Si l'on considère, comme on doit le faire, tous ces éléments à la fois, on peut démontrer facilement qu'aucun polyèdre ne peut être construit avec des éléments dissemblables ; que dès lors des atomes ou des groupes d'atomes différents ne peuvent entrer dans la contexture d'une molécule polyédrique douée de symétrie. Quelle que soit la différence qu'on établisse entre le cristal et la molécule chimique, il faudra toujours bien à la fin pouvoir construire les premiers avec les secondes ; il faudra donc bien que la symétrie des uns soit identique à la symétrie des autres. Il est très regrettable que les chimistes, en imaginant la théorie du tétraèdre, n'aient pas songé à cette condition fondamentale de la physique moléculaire.

M. WYROUBOFF saisit cette occasion pour citer quelques faits nouveaux qui viennent confirmer d'une façon très précise ses idées sur le pouvoir rotatoire moléculaire. Dans sa récente thèse, M. Topin a montré que le tartrate neutre des trois amides : oxamide, acétamide et urée, avaient même forme cristalline, mêmes propriétés optiques et même pouvoir rotatoire. D'autre part, M. Jungfleisch a trouvé que le chlorhydrate et le bromhydrate de cinchonine, géométriquement et optiquement isomorphes, avaient pour $[\alpha]$ la même valeur.

M. BÉHAL répond à M. WYROUBOFF que la molécule cristalline et la molécule chimique sont essentiellement distinctes ; que la molécule chimique s'associe pour donner une molécule cristalline bien

plus complexe qu'elle ; on est averti de ce fait par le dégagement de chaleur produit pendant la cristallisation.

Il est impossible d'admettre que la molécule cristalline subsiste en solution et que l'on doive lui attribuer le pouvoir rotatoire observé. En effet, la molécule cristalline du chlorate de soude possède le pouvoir rotatoire ; la molécule chimique, à l'état de dissolution, ne la possède pas.

L'essence de térébenthine ne cristallise pas et possède cependant, à l'état de vapeur, à l'état liquide ou en solution, le même pouvoir rotatoire moléculaire. Ici donc, la molécule cristalline n'a rien à faire.

Nous avons la notion précise de la molécule chimique par la cryoscopie, la tonométrie, l'étude des phénomènes osmotiques et de la tension superficielle ; mais nous ne savons rien sur le nombre de molécules chimiques contenues dans une molécule cristalline. Nous savons seulement qu'elle est plus complexe que la molécule chimique.

Il n'y a pas de relation simple entre la forme de la molécule chimique et celle de la molécule cristalline. Quelle que soit l'idée que l'on se fasse de l'édifice moléculaire construit autour d'un atome de carbone, un dérivé du méthane dont les quatre atomes d'hydrogène seraient remplacés par quatre restes identiques R situés à la même distance de cet atome central devrait donner, s'il cristallisait, un corps appartenant au système cubique ; or, l'expérience est négative sur ce point. Ces faits sont contraires à la théorie de M. Wyruboff.

Il suffit de démontrer que la molécule chimique en passant à l'état de molécule cristalline n'a jamais de symétrie inférieure à celle tirée de la considération du tétraèdre pour que l'hypothèse du tétraèdre en soit confirmée, les molécules cristallines de symétrie supérieure à celles tirées de la considération des plans de symétrie en tétraèdre pouvant résulter de l'agencement de molécules de symétrie inférieure.

M. MAUMENÉ présente un troisième extrait de son travail sur les phosphates. Il fait ressortir deux points principaux :

1° Les phosphates contiennent l'acide PhO^5 uni à des nombres d'atomes d'oxydes (ou autres corps H^3Az , etc.), moins simples que ne le dit l'hypothèse classique ;

2° Les phosphates d'argent peuvent atteindre, pour PhO^3 , à peu près $(\text{AgO})^3$, mais ne sauraient dépasser ce terme, uniquement par l'action dérivée de celle des poids égaux, ce qui donne une expli-

cation précise de la prétendue *basicité* des acides, restée fatalement une pure chimère.

M. MOUREU a constaté que le chlorure de thionyle SOCl_2 , en réagissant sur les aldoximes, donnait les produits de déshydratation immédiats des nitriles. Il a étudié spécialement cette réaction sur les aldoximes benzoïque, cœnanthylrique et isovalérique.

M. DESGREZ a préparé le nitrile paratoluïque en faisant réagir le cyanogène sur le toluène en présence du chlorure d'aluminium. C'est à peu près le seul produit de la réaction ; il n'a pas encore pu caractériser le dérivé ortho avec certitude et se propose d'étendre la réaction aux divers carbures de la série aromatique.

M. BROCHET présente un travail de M. Fort sur l'action de l'acide chlorhydrique sur un mélange d'aldéhyde formique avec les alcools de la série grasse ; l'auteur a obtenu ainsi une série d'éthers chlorés de la forme $\text{CH}_2\text{Cl.O.R}$. En faisant réagir sur ces composés les alcools correspondants, il obtint la série de formule $\text{CH}_2 \begin{smallmatrix} \text{OR} \\ \text{OR} \end{smallmatrix}$.

M. BÉHAL présente une note de M. Guerbet sur l'acide isocampholique.

M. GUERBET a trouvé dans les résidus de préparation de l'acide campholique un acide isomérique pour lequel il propose le nom d'acide isocampholique.

C'est un liquide incolore, de consistance huileuse, qui bout à $255-256^\circ$ avec décomposition partielle sous la pression ordinaire, ou à $180-181^\circ$ sous $6^{\text{mm}},5$ de mercure.

Ses sels de potasse, soude, chaux, strontiane, baryte, magnésie cristallisent très bien dans l'alcool.

Son éther méthylique bout à $216-218^\circ$.

Son éther éthylique bout à $228-229^\circ$. Ce dernier possède une odeur particulièrement désagréable.

Son amide cristallise de l'eau bouillante en petites paillettes nacrées qui fondent à 116° .

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 150. — Étude de quelques phénomènes nouveaux de fusion et de volatilisation produits au moyen de la chaleur de l'arc électrique ; par M. Henri MOISSAN.

Dans une série de mémoires insérés au *Bulletin de la Société chimique*, nous avons indiqué que, par une élévation de tempéra-

ture suffisante, obtenue au moyen du four électrique, il était possible de réaliser en quelques instants la cristallisation des oxydes métalliques, la réduction de certains oxydes, la fusion des métaux réfractaires et la distillation de la silice et de la zirconie.

Dans le travail que nous présentons aujourd'hui, nous insisterons plus particulièrement sur la volatilisation des métaux et des oxydes métalliques.

Quand il s'agit de condenser les vapeurs de corps difficilement volatilisables à haute température, nous avons employé un tube métallique, refroidi intérieurement par un courant d'eau. On sait que ce dispositif a fourni d'intéressants résultats à Henri Sainte-Claire Deville dans ses belles recherches sur la dissociation.

Nous nous sommes servi dans ces expériences d'un tube de cuivre courbé en U, de 15 millimètres de diamètre, et traversé par un courant d'eau ayant une pression d'environ 10 atmosphères. La partie courbée du tube en U était introduite dans le four électrique à 2 centimètres de l'arc au-dessus du creuset qui renfermait la substance à volatiliser; de plus, une feuille de carton d'amiante placée auprès de l'ouverture qui livrait passage au tube froid permettait de condenser les vapeurs métalliques qui sortaient du four en abondance.

Comme exemple de l'emploi du tube froid, nous citerons l'action de la chaleur sur deux composés stables de la chimie minérale : le pyrophosphate et le silicate de magnésium.

Le pyrophosphate de magnésium a été soumis, pendant cinq minutes, dans le four électrique, à l'action d'un arc de 300 ampères et de 65 volts. Après quelques instants, des vapeurs abondantes se sont dégagées. Le tube froid, placé dès le début dans l'appareil, était traversé, avant l'expérience, par un courant d'eau, possédant une température de 15°,4. A la fin de l'expérience, au moment où le four était en pleine activité, la température de l'eau qui traversait le tube n'était que de 17°,5. Dans ces conditions, les vapeurs qui se produisent au milieu du four se condensent avec la plus grande facilité sur le tube refroidi. Et lorsque nous avons retiré ce dernier du four, nous avons pu constater qu'il était recouvert en partie de phosphore ordinaire, s'enflammant par le frottement ou s'oxydant lentement à l'air, en fournissant un enduit sirupeux qui réduisait abondamment l'azotate d'argent. Outre ce phosphore, nous avons pu caractériser sur le tube l'existence de la magnésie (1).

Dans une autre expérience, nous avons chauffé de l'amiante

(1) Il restait dans le creuset une matière grise, caverneuse, fondue, qui à

silicate de magnésie contenant un peu de fer) dans un creuset de charbon, pendant six minutes. Le courant mesurait 300 ampères et 75 volts. Après l'expérience, il ne restait dans le creuset qu'une très petite quantité de silicate fondu et un globule ferrugineux à cassure brillante renfermant 1,6 de magnésium et 0,7 de silicium.

Le tube froid était recouvert par une poudre grise contenant un grand excès de silice, de magnésie et de très petites quantités de carbone et de silicium. Nous y avons rencontré des sphères de silice transparentes, rayant le verre et donnant nettement la réaction de la silice à la perle de sel de phosphore.

Ces deux expériences préliminaires, que nous choisissons parmi beaucoup d'autres, nous démontrent que les sels les plus stables sont dissociés à la température de l'arc électrique, et qu'il est possible de recueillir et d'étudier avec facilité les produits de leur décomposition.

Volatilisation des métaux.

Cuivre. — Un fragment de cuivre de 103 grammes est placé dans le creuset en charbon du four électrique. On chauffe, pendant cinq minutes, avec un courant de 350 ampères et 70 volts. Après une minute ou deux, des flammes éclatantes, de 0^m,04 à 0^m,05 de longueur, jaillissent avec force par les ouvertures qui donnent passage aux électrodes de chaque côté du four. Ces flammes sont surmontées de torrents de fumée de couleur jaune, fumées qui sont produites par la formation d'oxyde de cuivre provenant de la combustion de la vapeur métallique.

Après cinq minutes, on arrête le courant, le culot qui reste dans le creuset ne pèse plus que 77 grammes. Dans ces conditions, 26 grammes ont été volatilisés.

Tout autour du creuset, dans la partie horizontale qui se trouve entre le couvercle et le four, on rencontre une large auréole de globules de cuivre fondu, provenant de la distillation du métal. La vapeur jaune recueillie abandonne de l'oxyde de cuivre à l'acide chlorhydrique étendu et froid, et laisse, comme résidu, des petites sphères de cuivre métalliques, noircies à la surface et solubles dans l'acide azotique.

Sur le tube froid, on trouve en abondance du cuivre métallique.

l'analyse nous a donné, en acide phosphorique et en magnésie, des chiffres très différents de ceux du pyrophosphate employé.

| | Pyrophosphate. | Culot fondu. |
|-------------------------|----------------|--------------|
| Acide phosphorique..... | 63.96 | 43.84 |
| Magnésie..... | 36.04 | 55.58 |

Argent. — On sait depuis longtemps que l'argent est volatil à haute température. Dans le four électrique, on peut amener l'argent en pleine ébullition. Il distille alors avec plus de facilité que la silice ou la zircone. On recueille en abondance des globules fondus, une poussière grise amorphe et des fragments arborescents.

Platine. — Chauffé dans le four électrique, le platine entre en fusion en quelques instants et ne tarde pas à se volatiliser. On recueille du platine métallique en petits globules brillants, et en poussière sur les parties les moins chaudes des électrodes ou sur la surface de la brique inférieure, à quelques centimètres du creuset.

Aluminium. — Chauffe de six minutes, courant de 70 volts et 250 ampères. On obtient sur le tube froid une poudre grise légèrement agglomérée qui, par agitation avec l'eau, laisse tomber au fond du verre de petites sphérules d'aluminium. Ces sphères ont l'aspect métallique, elles sont attaquées par l'acide chlorhydrique ou sulfurique, avec dégagement d'hydrogène. Dans les vapeurs qui sortent du four, on peut aussi recueillir, sur un carton d'amiante, de petites sphères métalliques, recouvertes d'alumine.

Étain. — Durée de l'expérience, huit minutes. Intensité du courant, 380 ampères et 80 volts. Lorsque le four est en pleine activité, il se dégage, auprès des électrodes, des fumées blanches assez abondantes. On trouve sur le tube une petite quantité d'oxyde d'étain, soluble dans l'acide chlorhydrique étendu, de petits globules brillants et une substance grise, à aspect fibreux, constituant un véritable feutrage. Cette partie fibreuse et les sphères métalliques donnent avec l'acide chlorhydrique un dégagement très net d'hydrogène, elles sont formées d'étain métallique. Il est facile de condenser aussi à la partie extérieure du four de petits globules d'étain métallique, mélangés d'oxyde.

Or. — Durée de l'expérience, six minutes. Intensité du courant, 360 ampères, 70 volts. On a placé 100 grammes d'or dans le creuset; après l'expérience, il n'en restait que 95 grammes. Pendant l'expérience, il s'était dégagé des fumées abondantes de couleur jaune verdâtre. Le tube froid était recouvert d'une poudre de couleur foncée, à reflets pourpres. Au microscope, avec un faible grossissement, on distinguait nettement de petites sphères régulières d'or fondu, d'une belle couleur jaune. Ces globules se dissolvent avec rapidité dans l'eau régale et fournissent tous les caractères des sels d'or.

Sur le carton d'amiante sur lequel les vapeurs du four sont

venues se condenser, nous avons rencontré, au point le plus chauffé, de nombreux globules très petits d'or métallique. Autour de cette partie, qui avait une couleur jaune très nette, se trouvait une auréole rouge, puis, au delà, une belle teinte pourpre foncée.

Manganèse. — Ce métal, sur la volatilisation duquel M. Jordan vient récemment d'appeler l'attention, nous a fourni des résultats très intéressants. Nous ne rapporterons ici qu'une seule expérience qui nous a semblé tout à fait caractéristique. Durée de la chauffe, dix minutes; intensité du courant, 380 ampères et 80 volts. On avait placé dans le creuset 400 grammes de manganèse. Il s'est dégagé pendant l'expérience des fumées très abondantes et à la fin nous n'avons pu trouver qu'un culot de carbure métallique pesant à peine quelques grammes.

Du reste, chaque fois que, dans la préparation du manganèse au four électrique on chauffe trop longtemps, on ne retrouve plus de métal dans le creuset.

Fer. — Durée de l'expérience, sept minutes. Intensité du courant, 350 ampères et 70 volts. On recueille sur le tube froid une poudre grise présentant quelques surfaces brillantes, très minces, mamelonnées, assez malléables pour se plier sous une lame de canif, mélangées à une poussière grise ayant la couleur du fer réduit par l'hydrogène. Cette poussière devient brillante par le brunissoir et l'échantillon entier se dissout dans l'acide chlorhydrique étendu en produisant un dégagement d'hydrogène.

Sur le carton d'amiante sur lequel viennent se condenser les vapeurs métalliques, on recueille de petites sphères d'oxyde magnétique et des globules du même composé de couleur noire et de surface rugueuse.

Uranium. — Durée de l'expérience, neuf minutes, intensité du courant, 350 ampères et 70 volts. On recueille sur le tube froid de petites sphères métalliques, pleines, abondantes, mélangées à un dépôt de poudre grise facilement soluble dans les acides avec dégagement d'hydrogène. La solution présente tous les caractères des sels d'uranium. Sur le carton d'amiante, on trouve d'abondantes sphères jaunes qui, écrasées au mortier d'agate, perdent une croûte d'oxyde, deviennent grises et prennent l'aspect métallique.

Ces sphères d'uranium distillé ne contiennent pas de carbone et ne sont pas attirables à l'aimant.

Métalloïdes.

Silicium. — Avec un courant de 380 ampères et 70 volts, on peut obtenir la volatilisation du silicium. On trouve, sur le tube

froid, de petites sphères de silicium fondu attaquables par le mélange d'acide azotique et d'acide fluorhydrique. Ces sphères sont mélangées d'une poussière grise et d'une petite quantité de silice. Si l'on recueille les vapeurs sur du carton d'amiante, on voit que la plus grande partie du silicium a été transformée en silice.

Carbone. — Durée de l'expérience, douze minutes. Intensité du courant, 370 ampères et 80 volts. En chauffant dans ces conditions un creuset rempli de gros fragments de charbon, toute la masse de carbone ne tarde pas à se transformer en graphite et après l'expérience, on trouve sur le tube froid des plaques minces, très légères, translucides, et présentant par transparence une teinte marron. M. Berthelot, dans ses nombreuses expériences sur la condensation progressive du carbone, a déjà indiqué l'existence d'un charbon léger, de couleur marron. Cette matière est séparée de la chaux qui a été volatilisée en même temps par l'acide chlorhydrique étendu. Le résidu ainsi obtenu, dont nous poursuivons l'étude, brûle facilement dans l'oxygène, en produisant de l'acide carbonique.

Oxydes.

Les recherches que nous avons indiquées précédemment sur la cristallisation des oxydes, démontraient surabondamment la volatilité de ces composés. Nous allons la mettre en évidence pour les oxydes regardés avant nos recherches comme infusibles : la chaux et la magnésie.

Chaux. — Avec un courant de 350 ampères et 70 volts, on obtient la volatilisation de la chaux en huit à dix minutes. Dans ces conditions, on recueille sur le tube froid la chaux sous forme de poussière amorphe, ne présentant pas de sphérules. Il sort du four d'abondantes vapeurs d'oxyde de calcium. Avec un courant de 400 ampères et 80 volts l'expérience se réalise en cinq minutes.

Enfin avec un courant de 1,000 ampères et 80 volts, on peut volatiliser en cinq minutes une centaine de grammes d'oxyde de calcium.

Magnésie. — La magnésie est plus difficile à volatiliser que la chaux; de plus, son point d'ébullition est voisin de son point de fusion. Dès que la magnésie est fondue, elle émet des vapeurs qu'on peut condenser sur le tube froid. Cette expérience se produit avec un courant de 360 ampères et 80 volts. Cette distillation devient très belle et très rapide lorsqu'on emploie les courants de 1,000 ampères et 80 volts.

Conclusions. — En résumé, à la haute température produite,

dans nos expériences, par l'arc électrique, les métalloïdes et les métaux regardés jusqu'ici comme réfractaires sont volatilisés. Les composés les plus stables de la chimie minérale disparaissent dans

four électrique, soit par dissociation, soit par volatilisation. Il ne reste plus pour résister à ces hautes températures qu'une série de composés nouveaux parfaitement cristallisés, d'une stabilité exceptionnelle et dont nous décrirons bientôt les propriétés. Ce sont les borures, les siliciures, et surtout les carbures métalliques.

M. Daubrée a déjà fait remarquer que le carbone de tous nos composés organiques actuels a pu se trouver originairement combiné à l'état de carbures métalliques. Le four électrique semble bien réaliser les conditions de cette époque géologique reculée. Il est vraisemblable pour nous que ce sont ces composés qui peuvent subsister dans les astres à température élevée. Nous ajouterons que, pour cette même période, l'azote devait se rencontrer sous forme d'azotures métalliques, tandis que vraisemblablement l'hydrogène existait en grande quantité à l'état de liberté dans un milieu gazeux complexe renfermant des carbures d'hydrogène.

La partie de ces recherches qui nécessitait une force de 400 ampères et 70 volts a été faite au Conservatoire des Arts et Métiers où M. Laussedat a continué à nous offrir une bienveillante hospitalité. Les expériences qui demandaient des tensions de 1000 ampères ont été exécutées à la Compagnie continentale Edison, dont le directeur M. Meyer, a bien voulu mettre à notre disposition la belle installation de l'avenue Trudaine.

N° 151. — Les classifications et les symboles chimiques dans l'antiquité et au moyen âge; par M. BERTHELOT.

On sait combien les idées de classification jouent un rôle important dans la chimie de notre temps. Peut-être ne sera-t-il pas superflu de montrer que ce rôle n'était pas moindre autrefois et qu'il paraît lié avec la nature même des idées fondamentales de cette science.

A première vue, la lecture des traités qui nous restent des alchimistes grecs, dans leur langue, n'y met pas en évidence le rôle de la classification : cependant on ne saurait le contester, d'après l'examen des signes et symboles employés dans ces traités.

Les listes des signes débutent par celles des métaux : or, argent, électrum (regardé comme un métal spécial), plomb, fer, cuivre, étain ; et chaque métal est accompagné par la suite de ses dérivés : poudres feuille, minéral, rouille (oxyde), métal brûlé, alliages ; j'ai

développé ces symboles et ces relations dans un autre ouvrage (1), où les signes sont publiés en photogravures. La classification par métaux domine donc tout le système. Mais, en chimie, les signes et les classifications ont toujours été associés à un certain mysticisme et à des combinaisons numériques, depuis la plus haute antiquité jusqu'aux temps les plus modernes.

Dès le temps de Babylone, les métaux étaient mis en connexion avec les planètes par des considérations astrologiques, et le nombre sacramental sept servait de lien entre les deux ordres. Quand l'électrum disparut de la liste des métaux, au ^{vi} siècle, le mercure, jusque-là mis à part, le remplaça.

Ces notations n'étaient pas subordonnées à l'emploi de la langue grecque, car elles sont fidèlement reproduites dans les alchimies syriaques que je viens d'imprimer (2). On y trouvera la description et la transcription même des symboles des manuscrits, laquelle montre la filiation étroite de la science syriaque avec la science grecque, dont elle n'est guère que la traduction.

Cette première transmission des signes mérite d'autant plus d'attention qu'elle s'est arrêtée là tout d'abord et n'a pas été adoptée par les alchimistes arabes. Dans les textes arabes que je viens de publier (3), une seule page, d'un caractère astrologique, renferme six de ces signes ; mais ils ne sont pas employés dans le texte et ne se lisent pas ailleurs, quoique les relations supposées entre les planètes et les métaux n'aient pas cessé d'avoir cours.

Les premiers alchimistes latins, aux ^{xii} et ^{xiii} siècles, traducteurs des Arabes, n'emploient pas davantage les signes alchimiques ; non plus que les auteurs encyclopédiques du temps, tels que Vincent de Beauvais et Albert le Grand (4).

Une classification rationnelle et conforme à la disposition des signes se trouve très clairement indiquée dans les traités de Zosime, conservés par leurs traductions syriaques. (*La Chimie au moyen âge*, t. 2, p. 210 à 308).

Les livres I et II sont consacrés au *travail de l'argent* et de ses teintures ou colorations en blanc, en noir, en bleu, en couleur d'or, en rouge vineux, en rose, en vert, teintures durables ou fugaces, exécutées par enduit ou par fusion.

Puis on passe aux livres VI et VII : *travail du cuivre* : cuivre

(1) *Introduction à la Chimie des anciens*, p. 92. Steinheil, 1889.

(2) Alchimie syriaque (*La Chimie au moyen âge*, t. 2).

(3) Alchimie arabe (*La Chimie au moyen âge*, t. 3).

(4) Essai sur la transmission de la science antique au moyen âge (*La Chimie au moyen âge*, t. 1, p. 23).

noir et cuivre blanc, cuivre couleur de feu, couleur de corail, cuivre jaune, cuivre de couleur corinthienne, cuivre de couleur d'or et d'argent. Le livre VIII traite du *travail de l'étain*. Le livre IX parle du *travail du mercure* et de ses amalgames, fabriqués avec l'or, l'argent, le cuivre, l'étain, le plomb. Ce livre décrit la fabrication du mercure métallique à froid, au moyen du cinabre, broyé avec de l'eau, du sel, de l'alun, etc., dans un mortier d'étain, ou bien dans un mortier de plomb; ailleurs, il est dit, dans un vase de cuivre.

Le livre X est consacré au *travail du plomb*, qui comprend aussi l'étain, appelé plomb blanc. Ce livre parle de la litharge, de la cèruse, des alliages du plomb, spécialement avec le cuivre.

Dans le livre XI, il est question du *travail du fer*, de sa dorure, de sa soudure, de sa teinture.

Enfin, le livre XII termine par le *travail de l'électrum*, alliage d'or et d'argent, tenu alors pour un métal propre, doué de propriétés magiques et merveilleuses.

On voit par ces détails que la base de la classification de Zosime est fondée simplement sur les métaux, auxquels il joint les diverses préparations dont ils étaient l'objet dans l'industrie de son temps. Elle est conforme aux inductions tirées de la disposition des signes.

Cette classification a dû subsister pendant un certain temps et servir de type aux ouvrages analogues. En effet, nous en retrouvons la trace dans une compilation latine, intitulée *Mappæ clavicula*, dont nous possédons un manuscrit du x^e siècle, c'est-à-dire antérieur à l'influence arabe et reproduisant la tradition de l'Empire romain (1). La première partie de cette compilation forme un véritable traité, relatif au travail des métaux précieux, et reproduisant en traduction littérale plusieurs textes grecs du papyrus de Leyde (découvert dans un tombeau à Thèbes au xix^e siècle) et de la collection des alchimistes grecs (inédite avant ma publication).

Cette première classification s'est maintenue dans divers traités pratiques écrits par les Arabes et les Latins au moyen âge et elle était trop naturelle pour n'être pas venue jusqu'à nous; avec cette circonstance toutefois que les corps compris autrefois sous le nom de plomb ont été partagés entre divers métaux nouveaux. Déjà les anciens distinguait le *plomb noir*, ou plomb proprement dit, du *plomb blanc* ou étain, et cette distinction, imparfaitement faite dans Plinie, était définitive chez les Grecs du III^e siècle de

(1) *La Chimie au moyen âge*, t. 1, p. 26 et suiv.

notre ère. Le caractère métallique de notre antimoine avait été entrevu dès l'époque de Dioscoride; mais on l'assimilait au plomb noir, et la distinction n'en a pas été clairement faite avant le ^{xv}^e ou ^{xvi}^e siècle. De même le zinc, le bismuth, etc. De là bien des confusions, contre lesquelles le lecteur des vieux traités doit se tenir en garde.

En définitive, les métaux et leurs dérivés ont formé la base de la première classification chimique, telle qu'elle nous est connue par plusieurs textes grecs et latins.

En regard avec les métaux ou *corps*, fusibles et réputés fixes par essence à l'égard du feu, les Arabes opposèrent deux autres groupes de substances, les *esprits* ou matières volatiles, et les *pierres*, matières fixes et infusibles.

« Le feu, d'après un auteur arabe, liquéfie les corps sans les faire disparaître, tandis que les esprits sont volatilisés par le feu. Le nom de corps s'applique justement aux métaux, parce que ceux-ci sont épais, tandis que les esprits sont légers; les corps retournent vers leurs principes terrestres, et les esprits s'envolent vers leur principe céleste (1) ».

Les esprits, disait-on, pénétraient les corps métalliques sous l'influence de la chaleur et en modifiaient les propriétés. La classe des esprits en comprenait d'abord quatre : le soufre, l'arsenic(sulfuré), le sel ammoniac et le mercure. Ce dernier participait par d'autres caractères à la classe des métaux et en était réputé le générateur, dès le temps de Synésius et de Zosime. Mais le nombre des esprits s'accrut bientôt jusqu'à sept, par raison de symétrie. Dans un traité arabe écrit en syriaque, vers le ^{xii}^e ou ^{xiii}^e siècle, ce sont : le mercure, le sel ammoniac, l'arsenic rouge (réalgar), l'arsenic jaune (orpiment), le soufre jaune, le soufre rouge, le soufre blanc. Sous le nom de soufre, on confondait alors notre soufre commun avec divers sulfures métalliques; le soufre blanc exprimait les oxydes blancs résultant du grillage, tels que l'acide arsénieux (2).

La classe des pierres se partageait en deux groupes : les pierres qui contiennent des esprits et se volatilisent en partie; les pierres qui ne contiennent pas d'esprits et ne sont pas volatiles. Les premières étaient en réalité des substances susceptibles de fournir des sublimés ou des vapeurs, sous l'influence du feu, aidée au besoin par le concours de l'air dont on ne comprenait pas alors exactement le rôle (grillage).

(1) *La Chimie au moyen âge*, t. 2, p. 159.

(2) *Ibid.*, p. 144, et note 1.

On remarquera combien cette classification s'écarte des anciennes descriptions de minéraux et de produits employés en matière médicale, telles que nous les lisons dans Dioscoride et ses continuateurs. Il s'agit bien ici de caractères chimiques, fondés sur des réactions rattachées à des principes généraux.

Suivant l'écrivain, sept pierres contiennent des esprits, sept autres n'en contiennent pas et sept autres sont des produits artificiels, résultant de l'art du chimiste.

Les sept pierres qui contiennent des esprits, suivant notre auteur, sont la marcassite, la magnésie, l'antimoine (sulfuré), l'hématite, le minerai magnétique, le vitriol, le sel. Chacune de ces catégories représente un genre. Ainsi :

1° Le genre *marcassite* est subdivisé lui-même en sept espèces qui sont nos pyrites, ou sulfures métalliques : marcassite dorée, argentée (pyrite blanche), ferrugineuse, marcassite de cuivre, de plomb, d'étain, de cuivre rouge. Et l'auteur ajoute : toutes les marcassites peuvent fournir une chaux blanche et un liquide distillé. Cette indication implique l'action de la chaleur combinée avec le grillage dont la théorie était ignorée à cette époque.

2° Le genre *magnésie* se subdivise aussi en sept espèces ; aucune d'ailleurs n'a rien de commun avec la magnésie d'aujourd'hui (1). Ce genre contenait notre manganèse, certains oxydes de fer, certains sulfures naturels et certains oxydes métalliques, tels l'oxyde de zinc, qui se subliment dans les grillages, et que l'on appelait aussi *tuties* ou *cadmies*. Il est difficile d'identifier davantage les espèces de l'auteur arabe, faute d'une description précise.

3° Le genre *antimoine* (sulfuré) comprenait également sept espèces, distinguées suivant leur lieu de provenance.

4° La *Pierre magnétique*, sert espèces, savoir : la pierre magnétique du fer, celles de l'or, de l'argent, du cuivre, de l'étain, du mercure, du plomb. Chacune d'elles attire le métal correspondant, comme la pierre magnétique du fer.

On voit qu'il s'agit ici d'être en partie imaginaires ; ce préjugé des aimants spéciaux à divers métaux existe déjà chez les alchimistes grecs.

5° L'*hématite*, par exception, ne comprend que deux espèces, le minéral mou ou femelle et le minéral dur ou mâle.

6° Le genre *vitriol* embrasse sept espèces : le vert, le jaune, le rouge, le calcant, le colcotar, la calcidis, le noir. Dans un autre passage, l'auteur entre dans plus de détails et distingue : le vitriol

(1) *Introduction à la Chimie des anciens*, p. 221 et 255.

jaune, massif et solide; le jaune, qui a des yeux dorés et sert aux orfèvres; une espèce mêlée de poussière, employée par les cordonniers et teinturiers; le vitriol vert ou calcant; le vitriol jaune ou colcotar; le vitriol rouge, sori ou séricon, de Chypre; le vitriol lavé par l'eau courante dans les usines et que l'évaporation agglomère.

Ces descriptions ne sauraient être identifiées avec aucun de nos sulfates définis de fer, de cuivre ou de zinc. Mais elles s'appliquent aux produits multiples, obtenus par l'altération spontanée des pyrites de fer ou de cuivre, produits dont on retirait des sulfates de fer, à divers degrés d'oxydation et de basicité, employés par les teinturiers et les chimistes. Le sulfate de cuivre était le seul que l'on sût purifier par cristallisation.

7° Le genre *sel* comprenait sept espèces naturelles : le sel des aliments, le sel des orfèvres ou sel amer (renfermant des sels magnésiens), le sel d'Andar (sorte de sel gemme), le sel de naphte (sel gemme imprégné de pétrole), le sel du Chorassan, le sel indien, le natron.

Le même genre comporte aussi sept espèces artificielles : le sel alcalin (1), le sel d'arsenic ou fleur de sel (acide arsénieux), le sel d'urine, le sel végétal (carbonate de potasse), le sel de bois et de cendres (potasse caustique), le sel de mur (salpêtre), le sel de tinkar (borax et fondants congénères).

Mais toute classification est imparfaite, et bien des choses connues du classificateur échappent d'ordinaire à ses cadres. C'est ainsi que le traité que je résume ajoute, après les sept genres de pierres, deux autres genres, les *aluns* et les *borax*.

Les *aluns* brûlent les corps (métalliques) et fixent les esprits; ils comprennent sept espèces : l'alun blanc de l'Yémen ou alun lamelleux; l'alun blanc employé pour les fils à coudre; l'alun saccharin, blanc et dur, du Tabaristan; l'alun syrien, mêlé de terre et de pierre; l'alun liquide, rougeâtre (c'était sans doute l'eau-mère incristallisable provenant de quelque pyrite); l'alun jaune sale; l'alun blanc solide. Ces noms, dont plusieurs sont ceux des lieux de provenance, offrent quelques variantes. Ils comprenaient non seulement notre sulfate d'alumine et de potasse, mais divers sulfates alumineux et métalliques impurs.

Les *borax* étiennent les fondants alcalins des orfèvres. Ce mot a été détourné de son sens au XVIII^e siècle pour être appliqué à l'un de ces corps en particulier, corps dont la connaissance au moyen

(1) Carbonate de soude impur ?

âge est douteuse. Il comprenait au ^{xiii}^e siècle : le borax du pain, en gros morceaux durs (employé alors par les boulangers en Égypte, pour donner du lustre à la croûte du pain); le natron, plus rougeâtre; le borax des orfèvres, blanc (employé pour protéger les soudures); le salpêtre qui se trouve au pied des murs; le borax écumeux, rougeâtre, le meilleur de tous; le borax du saule (?) et le tinkar ou borax travaillé, employé par les artisans.

Après cette énumération de la classe des sept genres de pierres qui contiennent des esprits, l'auteur signale la classe des sept pierres qui ne contiennent pas d'esprit, savoir : le talc, le koheul, la nacre, le cristal, la malachite, le lapis-lazuli, l'agate.

Il y a aussi, dit-il, sept pierres qui entrent dans notre travail : la cadmie, la litharge, le minium, la céruse, le sel alcalin, la chaux calcinée, le verre, ainsi que les pierres formées avec le plomb.

Rentraient aussi dans ce travail : le cinabre, le vert-de-gris, le minium, le verre, l'émail, la graisse de laine, la graisse d'œuf, la graisse de misy.

C'est encore là une liste de substances hors cadre que l'auteur ajoute par conscience et pour ne rien oublier.

Telles étaient les substances mises en jeu par un chimiste du ^{xiii}^e siècle. Notre auteur décrit ensuite en détail ses opérations, ses instruments et leur mise en œuvre. Mais ceci sort de la question des classifications.

Le traité exact et pratique ci-dessus peut être considéré comme le type de ceux qui sont parvenus en Occident au ^{xiii}^e siècle et dont nous possédons des traductions latines; mais celles-ci sont pour la plupart restées manuscrites, parce que les éditeurs alchimiques du ^{xvi}^e siècle se sont attachés de préférence aux déclamations mystiques et charlatanesques des prétendus transmutateurs.

Je citerai comme modèle des écrits latins pratiques et méthodiques, congénères de celui que je viens d'analyser, un traité contenu dans un manuscrit de Paris, écrit vers l'an 1300, le n° 6514 (fol. 101-112) et mis sous le nom de *Bubacar*, c'est-à-dire probablement du célèbre Rasès, dans les manuscrits latins.

Le *Liber Secretorum Bubacar* est partagé en huit livres.

Le livre 1^{er} est consacré à la description des espèces et appareils. Les espèces se partagent en six classes, savoir : les esprits, les corps (métalliques), les pierres, les vitriols, les borax, les sels. Chacune de ces classes forme le sujet d'un ou plusieurs chapitres.

La classe des esprits comprend le mercure, les sels ammoniacs, les arsenics et les soufres. Précisons par quelques citations : « Les arsenics, par exemple, sont de différentes couleurs : l'un est mêlé

de pierre et de terre et ne vaut rien pour l'œuvre chimique ; un autre est jaune doré, d'un bon usage ; un autre, jaune, mêlé de rouge, qui est bon ; un autre d'une couleur rouge très prononcée, qui est le meilleur pour notre art. »

De même il y a des soufres de diverses couleurs, l'un rouge, l'autre jaune, un autre blanc pareil à l'ivoire ; un autre blanc et sali par la terre, qui ne vaut rien ; un autre, noir, qui ne vaut rien.

Dans le chapitre consacré à la *classe des corps*, on explique qu'il y a sept métaux : l'or, l'argent, le cuivre, l'étain, le fer, le plomb et le *catesim*, d'aspect spéculaire : c'est sans doute quelque alliage, de l'ordre de l'asem ou électrum, ou du laiton.

Viennent ensuite les treize genres de pierres, savoir : les marcassites, les magnésies, les tuties, l'azur (lapis-lazuli ou cinabre?) (1), l'hématite, le gypse, etc., et toute une suite de minéraux désignés sous des noms arabes. Parmi les marcassites (sulfures), on distingue la blanche, pareille à l'argent ; la rouge ou cuivrée ; la noire, couleur de fer ; la dorée, etc.

Les magnésies sont aussi de différentes couleurs, l'une noire, dont la cassure est cristalline (2), une autre ferrugineuse, etc. Une variété est dite mâle ; une autre, avec des yeux brillants, est appelée femelle : c'est la meilleure de toutes.

Les tuties (3) sont de différentes couleurs : verte, jaune, blanche, etc.

La *classe des vitriols (atramenta)* comprend six espèces : celui qui sert à faire du noir, le blanc, le calcantum, le calcande, le calcathar et le surianum. Il y en a un jaune, employé par les orfèvres ; un vert mêlé de terre, employé par les mégissiers, etc.

Le chapitre suivant traite des *aluns* et fait, en partie, double emploi avec le précédent : c'est une seconde rédaction juxtaposée. On y distingue l'alun yaméni (de l'Yemen) ; l'alun lamelleux ; un autre, de Syrie, mêlé de pierre ; un autre, jaune, d'Égypte. Le calcandis est blanc ; le calcande, vert ; le calcathar, jaune. Un autre vitriol de Syrie est rouge. Ces quatre vitriols sont bons pour la teinture, et il en existe aussi d'artificiels. L'autre entre dans le détail des préparations faites avec ces matières.

La *classe des borax* comprend six espèces, destinées à la sou-

(1) Le mot açur dans les traductions latines de l'arabe, faites au moyen âge, est synonyme de cinabre : ce qui a donné lieu à toutes sortes d'erreurs et de contre sens chez les historiens de la Chimie (*la Chimie au moyen âge*, t. 1, p. 298).

(2) Offre des yeux brillants (notre manganèse).

(3) Oxydes et minerais de zinc, renfermant du cuivre et du plomb.

dure des métaux, employées par les orfèvres et autres, avec des noms arabes.

La *classe des sels* renferme onze espèces : le sel commun que l'on mange, le sel pur, le sel amer, employé par les orfèvres, le sel rouge, le sel de naphte, le sel gemme proprement dit, le sel indien, le sel alcalin, le sel d'urines, le sel de cendres, le sel de chaux.

Après cette énumération, l'auteur entre dans diverses distinctions, les espèces fabriquées étant partagées en espèces corporelles (métalliques), telles que l'or et l'argent, et espèces incorporelles, telles que le vert de gris, la litharge, la céruse et le cuivre brûlé. Puis sont énumérées les matières organiques employées en chimie, telles que les cheveux, la moelle, le fiel, le sang, le lait, l'urine, etc.

Cette classification est moins systématique que celle du traité arabe ; mais les connaissances qu'elle embrasse sont évidemment les mêmes.

En poussant au delà, on trouve dans le traité attribué à Rasès des indications plus détaillées sur les composés qui forment la base des réactions et des industries chimiques.

Ainsi, le livre III traite des eaux acides, de la dissolution des esprits et des corps et de certaines combustions des métaux. J'y note le passage suivant, qui montre l'étonnement causé aux premiers chimistes par la différence entre l'action dissolvante de l'eau et celle des acides : « Discussion des philosophes et des savants en cet art sur la dissolution des corps. Les corps peuvent être dissous par l'eau et par les liquides analogues au vinaigre et acides. Or, l'eau tombant sur la terre n'y produit pas une effervescence et du bruit, comme le vinaigre et les liqueurs acides. Celles-ci sont nécessaires pour les traitements, parce qu'elles ont la puissance de dissoudre les corps (métaux). »

Le livre IV fait suite au traité des eaux acides, dites vénéneuses. Il est à remarquer que ces eaux comprennent une série de préparations alcalines et ammoniacales : sel ammoniac et cuivre brûlé, distillé ; sel alcalin et chaux avec addition de sel ammoniac ; eau de soufre, préparée au moyen du cuivre brûlé, du sel ammoniac, du soufre, broyés avec du vinaigre desséché, etc. ; ce qui fournit finalement une eau forte qui dissout tous les corps. Il est difficile de préciser la signification véritable d'une préparation si compliquée ; mais elle fournirait sans doute quelque acide puissant.

En tout cas, nous ne trouvons ici aucune indication précise qui se rapporte soit à l'acide sulfurique, soit à l'acide azotique, dont on a attribué la découverte aux Arabes, à tort et sur la foi de faus-

saires latins des xiv^e et xv^e siècles, qui ont mis en tête de leurs ouvrages le nom respecté de Geber. Ces acides, d'après les textes authentiques que j'ai eus en mains et publiés, n'avaient pas été isolés par les Arabes et leurs élèves latins au $xiii^e$ siècle. Ils n'ont été distingués qu'un peu plus tard, en Occident, et leur connaissance exacte ne se dégagait que peu à peu et jusqu'au cours du xvi^e siècle.

N° 152. — Sur la préparation d'une variété de graphite foisonnant ; par M. Henri MOISSAN.

Certaines variétés naturelles de graphite (1), chauffées en présence d'acide sulfurique ou d'un mélange d'acide sulfurique et de chlorate de potassium, prennent la propriété curieuse de foisonner abondamment lorsqu'on les porte ensuite au rouge sombre sur une lame de platine (Schafhäutl, Marchand et Brodie). M. Luzzi (2) vient de montrer qu'il suffit d'imbiber ces graphites naturels d'une très petite quantité d'acide azotique monohydraté pour les voir ensuite se gonfler par la calcination en fournissant de petites productions vermiformes ou dendritiques.

M. Luzzi a divisé, d'après ces propriétés, les différents graphites en deux grandes classes : ceux qui se gonflent après l'action de l'acide azotique et auxquels il réserve le nom de graphites, et ceux qui ne foisonnent pas dans ces conditions et qu'il appelle des graphitites.

Le graphite de la fonte et celui de l'arc électrique ne produisent pas ce phénomène après traitement par l'acide azotique.

Nous avons rencontré dans la terre bleue du cap de Bonne-Espérance une variété de ce graphite foisonnant qui vient s'ajouter aux nombreux exemples de graphites similaires découverts par M. Luzzi dans l'État de New-York (Ticonderoga), à Ceylan, à Québec, en Espagne, en Norvège, etc.

Nos études des différentes variétés de carbone nous ont amené à reproduire à volonté cette espèce particulière de graphite. Il suffit, en effet, de refroidir brusquement de la fonte en fusion dans

(1) Nous croyons devoir rappeler à ce propos la définition donnée par M. Berthelot : Je propose désormais de réserver exclusivement le nom de graphite aux carbonés qui fournissent un oxyde graphitique ; cette détermination se trouvera ainsi dénuée d'une manière très précise, et ne donnera plus lieu aux anciennes équivoques [BERTHELOT, Recherches sur les états du carbone (*Ann. Chim. Phys.*, t. 19, p. 408)].

(2) W. Luzzi, Sur le graphite (*D. ch. G.*, t. 24, p. 4085, et t. 25, p. 214).

de l'eau pour obtenir à la surface du culot du graphite ordinaire, et, à une faible profondeur, une notable quantité de graphite qui, traitée par l'acide azotique, se gonfle avec rapidité. On prépare ainsi un mélange des deux graphites, ou, pour employer les dénominations de M. Luzzi, un mélange de graphite et de graphitite.

Lorsque l'on ne veut obtenir que du graphite foisonnant, il est préférable d'employer, pour dissoudre le carbone, un autre métal que le fer. Celui qui nous a fourni les meilleurs résultats est le platine.

Préparation du graphite foisonnant. — On fond au four électrique un culot de platine d'environ 200 grammes maintenu dans un creuset de charbon. Le platine entre rapidement en fusion et, après quelques minutes, il distille et vient se condenser, sous forme de gouttelettes fondues, sur la partie la plus chaude des électrodes. On laisse ce platine liquide se saturer quelques instants de carbone à cette haute température, puis, après cinq minutes, on arrête l'expérience et on laisse refroidir le métal dans le creuset en charbon. Il s'est formé dans ces conditions un carbure de platine, et l'excès de charbon a cristallisé dans la masse sous forme de graphite. Le culot métallique est traité ensuite par l'eau régale à plusieurs reprises; enfin le résidu est lavé à l'eau bouillante et séché. Le rendement est de 1,45 0/0.

Propriétés. — Ce graphite est d'un gris ardoisé, moins noir que celui de la fonte. Il se présente en hexagones séparés, mais le plus souvent en cristaux superposés. Au microscope, les lames hexagonales, qui sont très réfléchissantes, présentent quelques stries parallèles, et parfois des impressions triangulaires ne possédant pas le relief de celles que l'on rencontre dans le diamant. Quelques surfaces miroitantes fournissent aussi des lignes parallèles de forme quelconque.

La densité de ce graphite varie de 2,06 à 2,08. Il brûle dans un courant d'oxygène dès la température de 575°. Ce graphite, ayant subi l'action de l'acide azotique dans le traitement à l'eau régale, foisonne abondamment aussitôt qu'on le porte au rouge sombre. En effet, dès la température de 400°, il se gonfle à la façon du sulfocyanure de mercure. La masse légère obtenue dans ces conditions est formée de graphite; car, traitée par le mélange de chlorate de potassium et d'acide azotique, il se produit, dès la première attaque, un oxyde graphitique d'une belle couleur verte qui devient jaune clair dès la seconde attaque.

Le nitrate de potassium, à sa température de fusion, est sans action sur cette variété de carbone. Si l'on chauffe un peu plus, le

graphite se met à foisonner et il se détruit alors assez vite, mais rarement avec incandescence.

L'acide chromique fondu ne l'attaque pas sensiblement. Cependant, au moment de sa décomposition, il se dégage une petite quantité d'acide carbonique.

L'acide iodique, légèrement chauffé, l'attaque au contraire avec facilité; il se dégage d'abondantes vapeurs d'iode et de l'acide carbonique. Dans l'acide sulfurique à chaud, il ne change pas d'aspect et ne dégage point d'acide sulfureux, même à l'ébullition. Enfin le carbonate de soude en fusion le détruit avec rapidité.

L'analyse de ce graphite foisonnant a été faite en brûlant une petite quantité dans un courant d'oxygène pur et en pesant l'acide carbonique formé.

Nous avons obtenu les chiffres suivants :

| | I. | II. |
|---------------|-------|-------|
| Carbone | 99.02 | 98.94 |
| Cendres | 1.10 | 1.02 |

La variation du tube à eau n'étant que de 1^m⁵, nous pouvons en conclure que ce graphite ne renferme pas d'hydrogène ou qu'il n'en pourrait contenir qu'une quantité insignifiante.

Les cendres examinées au microscope nous ont présenté l'aspect de la mousse de platine, et il a été facile, en les traitant par l'eau régale, de caractériser ce métal.

En résumé, nous avons pu préparer, soit par refroidissement brusque de la fonte, soit par solubilité du carbone dans le platine à haute température, une variété de graphite foisonnant analogue à celle que l'on rencontre dans la nature.

Il nous restait à rechercher quelle pouvait être la cause du foisonnement de cette variété de graphite. Nous citerons sur ce point l'expérience suivante : on a chauffé environ 1 centimètre cube de ce graphite dans un tube à essai traversé par un courant d'air bien privé d'acide carbonique. Aussitôt que la température a été voisine du rouge sombre, la masse s'est gonflée rapidement, et en même temps il s'est dégagé des vapeurs nitreuses et une petite quantité d'acide carbonique qui a été recueillie dans de l'eau de baryte. Après départ du mélange gazeux et en présence d'une nouvelle quantité d'acide azotique, il ne s'est plus produit que des traces d'acide carbonique. Une dernière addition d'acide n'a donné aucun trouble à l'eau de baryte.

Il nous semble donc que l'on peut attribuer ce foisonnement à un brusque départ gazeux dû, peut-être, à l'attaque au rouge

sombre d'une petite quantité de carbone amorphe, comprimé entre les lames hexagonales du graphite, ou, d'après M. Berthelot, à la décomposition pyrogénée d'une très petite quantité d'oxyde graphitique qui s'est produite sous l'action de l'acide azotique, aux dépens d'une trace de graphite amorphe mélangée avec le graphite cristallisé et plus facilement attaquable. C'est, dans l'une ou l'autre interprétation, le dégagement brusque d'un faible volume de gaz dilaté par la chaleur qui produirait ce foisonnement particulier.

N° 153. Nouvelles expériences sur la reproduction du diamant; par M. Henri MOISSAN.

Lorsque l'on étudie la solubilité du carbone dans différents métaux en fusion, à la pression ordinaire, on sait que la variété de carbone qui se produit par suite d'un abaissement de température est toujours du graphite d'une densité voisine de 2. Dans un travail précédent, nous avons établi que, si l'on prépare du carbone sous pression, ses propriétés se transforment (1). Sa densité augmente, sa dureté devient plus grande et l'on obtient d'abord du diamant noir; puis, par une pression plus élevée, de très petits fragments de diamants transparents.

Depuis notre première publication sur ce sujet, nous avons continué cette étude, et c'est l'ensemble de ces nouvelles recherches qui fait l'objet du présent travail.

Nous rappellerons que nos expériences antérieures ont été exécutées au moyen du fer et de l'argent. Nous chauffons à haute température, au four électrique (2) une certaine quantité de métal, en présence d'un excès de carbone, puis le creuset renfermant le fer ou l'argent en fusion était refroidi brusquement en le plongeant dans une grande masse d'eau.

Vers 3500°, le métal se sature de charbon; dès que la température s'abaisse, le carbone tend à se séparer du liquide qui le retenait en solution; mais, comme le refroidissement est rapide, une croûte métallique s'est déjà produite à la surface entourant une partie centrale non solidifiée. Le fer et l'argent ont la propriété comme l'eau d'augmenter de volume en passant de l'état liquide à l'état

(1) Henri MOISSAN, Sur la préparation du carbone sous une forte pression (*C. R.*, t. 116, p. 218).

(2) Henri MOISSAN, Description d'un nouveau four électrique (*C. R.*, t. 115, p. 1031).

solide; le carbone se sépare alors au contact de la masse encore fluide et soumise à une haute pression.

On sait que le bismuth possède, lui aussi, la propriété d'augmenter de volume au moment de la solidification. Nous avons tout d'abord voulu reconnaître si, chauffé au four électrique, ce métal pourrait dissoudre du charbon et donner ensuite par refroidissement brusque une variété de carbone plus dense que le graphite. Ces expériences n'ont pu être continuées; aussitôt que l'on plonge dans l'eau le creuset de charbon rempli de bismuth fondu, sortant du four électrique, il se produit une violente explosion et la masse pulvérisée est projetée hors du liquide. Cette explosion tient probablement à la brusque décomposition par l'eau du carbure de bismuth.

Nous avons repris alors les expériences faites au moyen du fer saturé de carbone et refroidi dans l'eau; nous avons obtenu les mêmes résultats que précédemment, c'est-à-dire qu'après la série d'attaques dont nous avons déjà parlé, nous avons séparé quelques fragments de diamants noirs et de diamants transparents. Malgré quelques modifications de détail, le rendement a toujours été excessivement faible; cinquante culots préparés dans ces conditions fournissent à peine une dizaine de milligrammes de carbone noir et transparent dont la densité est comprise entre 3 et 3,5 (1).

On peut chercher à augmenter le rendement en prenant un volume de métal plus grand. Pour cela, nous avons rempli complètement une bouteille à mercure de fonte en fusion et nous l'avons immergée aussitôt sous une masse d'eau froide. Après une attaque par les acides qui a duré plusieurs mois, nous n'avons trouvé dans le résidu qu'une très petite quantité de grains transparents entièrement combustibles dans l'oxygène. Cette expérience fort longue,

(1) Ce faible rendement tient à plusieurs causes. Lorsque la fonte est refroidie, très brusquement, le carbone qui se trouve en solution n'est pas mis en liberté. Or, comme il faut que notre refroidissement soit rapide pour former une croûte solide et résistante à la surface du culot métallique, on s'explique que, pour les lingots de 200 grammes, la teneur en diamant soit si faible. La partie centrale qui peut encore être liquide, n'a pas le temps d'abandonner, avant sa solidification, une grande quantité de carbone. Il faudrait théoriquement faire agir une pression déterminée sur une masse de fonte saturée de carbone à haute température, qui se refroidirait lentement. De plus, au moment du passage de l'état liquide à l'état solide, il se dégage des gaz qui empêchent la pression d'être uniforme. Enfin, après de nombreuses attaques, les liquides étaient décantés, et lorsque nos petits diamants sont bien nettoyés, une partie des fragments nagent sur l'eau et nous avons plusieurs fois dans ces conditions perdu de beaux échantillons.

n'est pas d'ailleurs très concluante, car notre fonte refondue à la température d'un petit cubilot ne contenait pas une assez grande quantité de charbon (1).

Il nous a semblé que la vitesse de refroidissement avait une influence capitale sur la formation de ce carbone cristallisé. Lorsque nous refroidissons dans l'eau, la caléfaction empêche tout contact entre la fonte portée au rouge et le corps liquide. Le refroidissement au début se produit donc surtout par rayonnement. Pour diminuer plus rapidement la température, nous avons essayé de refroidir la fonte liquide par conductibilité. Pour cela, 200 grammes de fonte, saturés de carbone au four électrique, sont versés dans une cavité pratiquée au milieu d'une masse de limaille de fer et recouverts de suite d'un excès de cette même limaille. La fonte s'entoure de fer en fusion et le tout se refroidit rapidement, grâce à la conductibilité de la limaille de fer. Après attaque par les acides, après le traitement de M. Berthelot (2) par le chlorate de potassium et l'acide azotique, enfin, après l'action de l'acide fluorhydrique, puis de l'acide sulfurique bouillant, il reste de petits diamants de forme arrondie présentant rarement une apparence cristalline et renfermant presque toujours à l'intérieur de petits points noirs qu'on appelle crapauds en terme de joaillerie.

Ces diamants à crapauds ont une densité de 3,5, rayent le rubis et brûlent avec facilité dans l'oxygène en donnant de l'acide carbonique. Il semble que, dans cette expérience, la pression ait été moins forte et la transformation en diamant moins complète. Le rendement, du reste, était toujours aussi faible.

Nous avons pensé alors à refroidir notre fonte liquide en la plongeant dans un bain d'étain en fusion. L'expérience n'a pas donné de bons résultats parce que la fonte fortement chauffée s'unit facilement à l'étain; il se formait au milieu du liquide de longs filaments d'un alliage de fer et d'étain, et nous n'avions aucune masse agglomérée.

L'étain, ne donnant que de mauvais résultats, a été remplacé par le plomb liquide, maintenu autant que possible aux environs de son point de fusion. Le creuset contenant la fonte était rapidement introduit au fond d'un bain de plomb de 0^m,15 environ de profondeur. La fonte liquide étant plus légère que le plomb fondu, il se détachait

(1) Nous tenons à remercier M. Piat, chez qui s'est faite cette expérience et qui a bien voulu mettre, avec la plus grande obligeance, sa fonderie à notre disposition.

(2) BERTHELOT, Recherches sur les états du carbone (*Ann. Chim. Phys.*, 4^e série, t. 49, p. 392).

du creuset des masses qui tendaient à prendre la forme de sphères et qui s'élevaient plus ou moins rapidement au travers du plomb liquide (1). Les plus petites sphères, celles qui ne mesuraient que 0^m,01 ou 0^m,02 de diamètre étaient solides et suffisamment refroidies en arrivant à la surface du bain. Les autres, lorsqu'elles parvenaient encore liquides à la partie supérieure du plomb, produisaient à l'air la combustion de ce métal avec dégagement d'abondantes fumées de litharge et parfois projection d'oxyde ou de métal incandescent. Quelques minutes plus tard, on enlevait tous les globules métalliques qui nageaient sur le plomb fondu; on attaquait le plomb dont ils étaient recouverts par l'acide azotique, puis on les soumettait au traitement indiqué précédemment pour nos autres culots métalliques.

Dans ces conditions, le rendement, tout en étant toujours très faible, a été un peu meilleur. Mais, ce qui nous a frappé tout



Fig. 1.



Fig. 2.

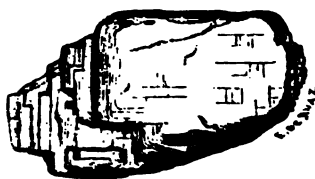


Fig. 3.

d'abord, c'est la limpidité parfaite et la transparence des diamants ainsi obtenus; nous n'avions plus de diamants à crapauds, et la surface de quelques-uns d'entre eux présentait des cristallisations très nettes. Nous y avons reconnu de nombreuses stries parallèles et de petites impressions de cubes semblables à celles que l'on rencontre parfois dans les diamants naturels.

Un de ces diamants transparents (*fig. 2*) dont le diamètre atteignait 0^{mm},5 et qui était d'une belle limpidité s'est fendu sur deux points différents quelques mois après sa formation.

Les deux fentes allant à la rencontre l'une de l'autre ont suffisamment grandi, en quelques semaines, pour que le diamant ait été trouvé ensuite sur sa préparation brisé en trois morceaux. Cet accident s'est produit aussi sur un autre échantillon qui a été trouvé, entre les deux lamelles de verre, brisé en menus fragments.

(1) Lorsque la fonte est saturée de carbone au four électrique, elle est tellement pâteuse qu'il est possible de retourner le creuset qui la contient sans rien renverser. Aussitôt que la température s'abaisse, le métal ne tarde pas à redevenir liquide en même temps qu'il abandonne du graphite.

On sait que certains diamants retirés des mines du Cap présentent des phénomènes identiques.

Un de nos petits cristaux avait des arêtes courbes très nettes. Tantôt la surface de ces petits diamants était lisse et brillante (*fig. 3*), tantôt cette surface était chagrinée, creusée de petites cupules (*fig. 1*), et présentait un aspect spécial que l'on rencontre souvent sur les diamants naturels. Ces cristaux présentaient un relief très net et malgré leur épaisseur on distinguait les plus petits détails des deux faces superposées grâce à leur parfaite limpidité. Ils avaient toujours l'éclat gras particulier aux diamants; enfin, quand un rayon lumineux pénétrait à leur intérieur, ils s'illuminaient et semblaient pour ainsi dire s'imbiber de lumière.

M. Bouchardat, professeur de minéralogie à l'École de pharmacie, a bien voulu examiner quelques-uns de ces cristaux au point de vue de leur forme et il en a rencontré un, entre autres, possédant nettement la forme d'un trapézoèdre à douze faces, c'est-à-dire se présentant comme une forme hémihédrique du système cubique.

Examinés en lumière convergente, tantôt ces cristaux (*fig. 1* et *2*) ne présentent aucun phénomène de coloration, c'est le cas le plus général; tantôt ils prennent (*fig. 3*) des teintes faibles. Nous avons eu plusieurs fois l'occasion d'étudier dans les mêmes conditions des diamants naturels qui nous ont présenté des phénomènes de coloration beaucoup plus intenses. Il nous semble que ces colorations bien connues peuvent s'expliquer facilement par la pression nécessaire à la production de ces cristaux.

D'après la forme et l'apparence de ces cristaux, il paraît résulter de ces recherches que le carbone, comme l'iode et l'arsenic, passe, à la pression ordinaire, et par une élévation suffisante de température, de l'état solide à l'état gazeux; si l'on augmente la pression, le carbone devient liquide, se trouve en surfusion et peut alors prendre dans bien des cas un aspect cristallin.

Nous avons répété aussi les expériences de reproduction du diamant au moyen de l'argent brusquement refroidi. Nous n'avons jamais obtenu dans ces nouvelles recherches que du diamant noir, nous avons rencontré, il est vrai, avec ce diamant noir, des matières transparentes affectant au microscope, à première vue, des formes d'octaèdres ou de cubes et qui disparaissent lentement par une série d'attaques successives et très énergiques à l'acide sulfurique concentré. Il est très important de multiplier le nombre des attaques au chlorate de potassium et à l'acide azotique si l'on veut enlever tout l'argent qui imprègne le diamant noir.

Nous rappellerons que, dans nos premières recherches sur ce sujet, il nous a été possible de faire une combustion de 6 milligrammes de diamant noir qui nous a fourni 23 milligrammes d'acide carbonique.

A la suite des différents essais que nous venons de mentionner, et après les traitements multiples dont il a été parlé au commencement de ce travail, nous avons pu réunir 15^{mm},5 de petits fragments plus denses que l'iodure de méthylène. Un dixième environ était formé de diamants noirs, le reste, composé de grains transparents, renfermait un assez grand nombre de diamants à crapauds.

La combustion en a été faite à 1000° dans un tube de porcelaine vernissée à l'intérieur et à l'extérieur, fermé par des ajutages de verre. On a recueilli et pesé 0^{sr},0496 d'acide carbonique. Dans la nacelle on a retrouvé après la combustion 0^{sr},0025 d'une substance incombustible formée de grains transparents dont la présence était due sans doute à l'emploi dans quelques-unes de nos expériences d'une fonte riche en silicium. Ce résidu disparaît presque totalement après plusieurs traitements successifs de quatre heures chacun à l'acide sulfurique bouillant puis à l'acide fluorhydrique titrant de 70 à 80 d'anhydride. Il ne restait finalement que deux ou trois parcelles de siliciure de carbone nettement reconnaissable à son aspect et à sa forme cristalline.

Le poids de la matière combustible dans l'oxygène a donc été de 0^{sr},013 et le poids de l'acide carbonique recueilli de 0^{sr},0496 en prenant 12 pour poids atomique du carbone et 16 pour celui de l'oxygène, on devrait théoriquement recueillir 0^{sr},0477 d'acide carbonique.

En résumé, dans les conditions différentes où nous nous sommes placé, nous avons pu obtenir une variété de carbone noir ou transparent dont certains échantillons présentaient une apparence cristalline très nette, qui avait une densité comprise entre 3 et 3,5, qui rayait le rubis, qui résistait à 12 attaques du mélange de chlorate de potassium sec et d'acide azotique fumant, enfin qui brûlait dans l'oxygène à une température voisine de 900° en donnant environ quatre fois son poids d'acide carbonique. Ce sont là des propriétés que possède seul le diamant naturel.

**N° 154. — Quelques observations sur les amidochromates;
par M. G. WYROUBOFF.**

M. Heintze annonça en 1871 (1) la découverte d'un corps fort

(1) *Journ. f. pratik. Ch.* (2), t. 4, p. 58 et 211; 1871.

curieux qu'il désigna sous le nom d'*amidochromate*, et auquel il assigna la formule $\text{CrO}^3(\text{AzH}^2)\text{K}$. C'est, comme on voit, un chlorochromate dans lequel le chlore est remplacé par le groupe AzH^2 . Il obtenait ce corps en faisant passer sur du chlorochromate de potassium desséché et placé sous une couche d'éther anhydre, un courant de gaz ammoniac sec. Le produit de la réaction se dissout dans l'eau en laissant une certaine quantité d'un résidu insoluble qu'il suppose être $\text{Cr}^3\text{O}^3(\text{AzH}^2)$. La solution aqueuse évaporée donne de beaux cristaux rouge grenat d'amidochromate de potassium. Si l'on fait agir le gaz ammoniac directement sur le chlorochromate de potassium pulvérisé sans le placer sous l'éther, on obtient une poudre brune qui, lavée à l'eau froide et dissoute dans l'eau chaude laisse déposer de beaux cristaux d'un composé auquel M. Heintze donne la formule $\text{Cr}^3\text{O}^6(\text{KO})^2$.

Presque en même temps que le travail de M. Heintze paraissait une note de M. Darmstadter qui en faisant agir l'acide nitrique sur du bichromate de potassium, avait obtenu ce qu'il appelait le *nitrobichromate* de potassium $(\text{CrO}^3)^2\text{K}(\text{AzO}^2)$.

Les chromates apparaissaient ainsi comme des composés éminemment plastiques dans lesquels on pouvait faire facilement et à volonté entrer les radicaux les plus variés et les plus dissemblables. Il y avait là une occasion tentante de faire des théories sur la « structure » des composés chromiques et les deux auteurs que je cite n'y manquèrent point.

Peut-être eut-il mieux valu avant de hasarder des formules plus ou moins complexes, multiplier les vérifications analytiques, car il paraissait, à première vue, bien difficile d'admettre l'existence dans une même molécule chimique, d'un corps aussi prodigieusement oxydant que CrO^3 et du radical AzH^2 si facilement oxydable. A l'époque où je m'occupais de la forme cristalline des chromates, ces deux composés m'intéressèrent beaucoup, et je n'eus pas de peine à me convaincre que le nitrochromate de M. Darmstadter était tout simplement du *tétrachromate de potassium*, et l'amidochromate de M. Heintze du *bichromate de potassium à peu près pur*. M. Leist (1) avait montré antérieurement que le composé $\text{Cr}^3\text{O}^6(\text{KO})^2$ n'était, lui aussi, que du bichromate de potassium souillé d'un peu de bichromate d'ammonium.

J'ai publié mes résultats actuellement admis par tout le monde, relativement aux composés de M. Darmstadter (2). Occupé d'autres

(1) *Journ. r. prakt. Ch.*, t. 5, p. 332; 1872.

(2) *Bull. Soc. chim.*, t. 35, p. 162; 1881.

travaux, j'ai négligé de publier mes observations sur le composé de M. Heintze. Je regrette vivement aujourd'hui cette négligence, car j'aurais ainsi évité à un chimiste allemand une série de bien singulières erreurs.

M. Löwenthal (1) vient, en effet, de faire paraître un travail sur les amidochromates dans lequel il décrit les sels de potassium, d'ammonium et de lithium, non seulement au point de vue de leur composition, mais encore de leur forme cristalline qui a été déterminée par M. Fock, un habile cristallographe de Berlin. Devant l'abondance des faits et la précision des chiffres, ma conviction fut un instant ébranlée, et je mis mes anciens résultats sur le compte d'une erreur d'analyse. Mais en lisant plus attentivement le mémoire de M. Löwenthal, il ne me fut pas difficile de voir que ma conclusion était juste, que les amidochromates n'existaient pas, et que, dès lors, M. Löwenthal n'avait jamais pu les analyser. Je vais le démontrer par les chiffres mêmes que je trouve dans son travail.

M. Löwenthal a décrit trois amidochromates que je vais examiner successivement.

I. Amidochromate d'ammonium. — Trois choses frappent dans l'analyse de ce composé. La première c'est que le total présente un excès de 3,5 0/0, la seconde c'est que le dosage de l'acide chromique qui se fait pourtant si facilement, donne 4,5 0/0 de trop relativement au calcul, la troisième enfin c'est que le chiffre trouvé pour CrO^3 correspond exactement à la quantité théorique d'acide chromique dans le bichromate d'ammonium. Voici les chiffres que donne M. Löwenthal et les chiffres exigés par la formule $\text{Cr}^2\text{O}^7(\text{AzH}^4)^2$.

| | Trouvé. | Calculé pour
$\text{CrO}^3.\text{AzH}^4.\text{AzH}^4$. | Calculé pour
$\text{Cr}^2\text{O}^7(\text{AzH}^4)^2$. |
|----------------------|-------------|--|---|
| AzH^3 | 24.4 | 25.4 | $(\text{AzH}^3)^2\text{O}$ 20.6 |
| CrO^3 | 79.1 | 74.6 | CrO^3 79.4 |
| | <hr/> 103.5 | <hr/> 100.0 | <hr/> 100.0 |

La comparaison de ces chiffres montre que M. Löwenthal a dosé exactement le chrome et inexactement l'ammoniaque; il s'est même évidemment trompé dans son calcul en prenant $(\text{AzH}^4)^2\text{O}$ pour AzH^3 .

S'il pouvait y avoir quelques doutes à cet égard, ils seraient bien vite levés par l'examen de la forme des cristaux du composé

(1) *Zeit. f. anorg. Ch.*, t. 6, p. 355; 1894.

préparé par M. Löwenthal. Cette forme est celle du bichromate d'ammonium, comme le montre le tableau suivant :

| <i>Cristaux mesurés par M. Fock.</i> | | <i>Bichromate de (AzH⁺).</i> | |
|---|-------|---|-------|
| $d^{1/2} d^{1/2} (\bar{1}\bar{1}1 \ 111)$ | 81°54 | $d^{1/2} d^{1/2}$ | 81°32 |
| $d^{1/2} p (111 \ 001)$ | 65,56 | $d^{1/2} p$ | 65,42 |
| $b^{1/2} b^{1/2} (\bar{1}\bar{1}1 \ \bar{1}11)$ | 84,39 | $b^{1/2} b^{1/2}$ | 84,16 |
| $b^{1/2} p (\bar{1}11 \ 001)$ | 69,48 | $b^{1/2} p$ | 70, 8 |
| $a' p (101 \ 001)$ | 57,21 | $a' p$ | 57, 5 |
| $p h' (001 \ 100)$ | 85,43 | $p h'$ | 86,18 |

Ce sont comme on le voit, les mêmes faces et les mêmes angles. Le corps que M. Löwenthal a eu entre les mains était donc bien du vulgaire bichromate ammonique.

II. *Amidochromate de potassium.* — M. Löwenthal ne l'a pas analysé considérant probablement sa formule comme suffisamment établie par M. Heintze. Il se borne à communiquer les déterminations cristallographiques que M. Fock n'estime exactes qu'à 1° ou 2° près à cause de l'état très imparfait des faces. De même que le sel précédent, l'amidochromate de potassium devait évidemment être du bichromate de potassium, mais outre que les cristaux mesurés par M. Fock étaient clinorhombiques et ne présentaient pas de clivages, aucun des angles ne correspondait aux angles du bichromate potassique. J'avais beau changer l'orientation et admettre des formes secondaires je n'arrivais à aucune analogie même lointaine entre les deux sels. En revanche l'analogie est complète entre le sel considéré par M. Löwenthal comme un amidochromate et le bichromate d'ammoniaque. Le tableau ci-joint le démontre clairement.

| <i>Sel potassique mesuré par M. Fock.</i> | | <i>Bichromate de (AzH⁺).</i> | |
|---|-------|---|-------|
| $d^{1/2} d^{1/2} (\bar{1}\bar{1}1 \ 111)$ | 82°28 | $d^{1/2} d^{1/2}$ | 81°32 |
| $d^{1/2} p (111 \ 001)$ | 66,50 | $d^{1/2} p$ | 65,42 |
| $a' p (\bar{1}01 \ 001)$ | 61,23 | $a' p$ | 62,37 |
| $b^{1/2} b^{1/2} (\bar{1}\bar{1}1 \ \bar{1}11)$ | 84, 9 | $b^{1/2} b^{1/2}$ | 84,44 |
| $b^{1/2} p (\bar{1}11 \ 001)$ | 69, 8 | $b^{1/2} p$ | 70, 8 |

Dans la limite de la précision des mesures les deux corps, on le voit, sont identiques. Il suit de là que les amidochromates d'ammonium et de potassium préparés par M. Löwenthal constituent un seul et même sel, le bichromate d'ammonium.

III. *Amidochromate de lithium.* — Nous arrivons ici à la partie

la plus singulière du travail de M. Löwenthal. L'analyse qu'il donne de son sel correspond cette fois bien à la formule de $\text{CrO}^3(\text{AzH}^2)\text{Li}$; on peut, il est vrai, admettre que le calcul de l'analyse a été fait inexactement, car en recalculant autrement les chiffres de M. Löwenthal on arrive d'une façon assez satisfaisante au chromate double de Li et AzH^4 comme le montre le tableau suivant :

| | Trouvé. | Calculé
pour $\text{CrO}^3(\text{AzH}^4)\text{Li}$. | | Calculé
pour $\text{CrO}^3\text{AzH}^4\text{Li}$. |
|----------------------|------------|---|------------------------|---|
| CrO^3 | 82.1 | 82.5 | CrO^4 | 82.3 |
| AzH^2 | 13.3 | 12.5 | (AzH^4) | 12.8 |
| Li., ... | 4.1 | 5.0 | Li..... | 4.9 |
| | <hr/> 90.5 | <hr/> 100.0 | | <hr/> 100.0 |

Mais, outre que rien n'autorise une semblable supposition, le sel $\text{CrO}^4\text{AzH}^4\text{Li}$, n'est pas connu ou du moins n'a pu être obtenu à l'état cristallisé. Or, le sel de M. Löwenthal donne de beaux cristaux tricliniques qui ont été mesurés par M. Fock. Si l'on échange dans son orientation les faces p (001) et g' (010) tout en conservant la face h (100) on s'aperçoit facilement que l'amidochromate de lithine mesuré par M. Fock n'était que du bichromate de potassium pur. Le tableau ci-joint le démontre avec une entière évidence.

| Sels mesurés par M. Fock. | | $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$. | |
|----------------------------------|--------|-------------------------------------|--------|
| $p' g'$ (100 010)..... | 88° 15 | $p' g'$ | 88° 3. |
| $p g'$ (001 010)..... | 81,46 | $p g'$ | 81,46 |
| $p h'$ (001 100)..... | 83,17 | $p h'$ | 83,36 |
| $a' g'$ ($\bar{1}$ 01 010)..... | 65,48 | $a' g'$ | 65,34 |
| $p e'$ (001 011)..... | 67,15 | $p e'$ | 67,23 |
| $p i'$ (001 011)..... | 55,30 | $p i'$ | 54,54 |
| $p i^2$ (001 012)..... | 38,16 | $p i^2$ | 38,23 |

Pour achever le parallèle il faut ajouter que dans les deux sels il y a clivage parfait suivant la base à travers laquelle on voit un axe optique faisant un très petit angle avec la normale à cette face. M. Fock donne pour cet angle pris probablement dans l'air environ 18°. On sait que dans le bichromate potassique l'angle vrai est de 7°.

On peut se demander comment, en partant d'un sel de lithine, M. Löwenthal est arrivé à préparer un sel de potassium. L'explication de cet étrange transmutation est pourtant bien simple, et se trouve dans son mémoire même. Il a préparé son amidochromate avec du chlorochromate de lithium obtenu par l'action de l'acide

chlorochromique sur le chromate de lithium. Les cristaux du chlorochromate lithique ont été mesurés par M. Fock. Le nombre des faces observées n'a pas permis de calculer les deux paramètres, mais le nombre d'angles mesurés est suffisant pour montrer que le prétendu chlorochromate de lithium, n'est autre que le chlorochromate de potassium que j'ai déterminé depuis longtemps, et qu'on trouvera décrit dans l'ouvrage de Rammelsberg (t. 1, p. 595). En changeant dans l'orientation adoptée par M. Fock les faces $h^1(100)$ en $p(001)$, $p(001)$ en $o^2(102)$, $m(110)$ en $e^1(011)$, on a :

| Sel mesuré par M. Fock. | | CrO^3KCl . | |
|----------------------------|-------|----------------------------|-------|
| $e^1 p(011\ 001)$ | 46°22 | $e^1 p$ | 46°50 |
| $p\ o^2(001\ 102)$ | 64,50 | $p\ o^2$ | 64,14 |
| $o^2\ e^1(102\ 011)$ | 72,40 | $o^2\ e^1$ | 72,42 |

Dans les deux sels le plan des axes optiques est parallèle au plan de symétrie et l'un des axes se voit à travers p .

M. Lowenthal a donc eu à sa disposition des sels de lithine renfermant, comme cela arrive souvent pour les produits commerciaux, de grandes quantités de potasse. Le chromate de lithine excessivement soluble est resté en solution et le chlorochromate potassique a cristallisé. En traitant ce composé par l'ammoniaque, il a eu du bichromate de potassium.

Reste à savoir comment il a pu trouver à l'analyse, d'une part du lithium, et de l'autre du lithium et de l'ammoniaque dans des composés qui ne renferment que du potassium. Il est probable qu'il a analysé quelque mélange qui n'avait rien de commun avec les cristaux qui ont été déterminés par M. Fock.

Il est facile, du reste, de se convaincre sans faire aucun dosage, que les *amidochromates* à base non volatile, préparés suivant le procédé de M. Heintze ne renferment pas le groupe AzH^2 . Il suffit de les chauffer au rouge; ils fondent sans se décomposer et sans perdre de poids.

C'est même ainsi que je me suis aperçu que l'amidochromate de potassium n'était que du bichromate; il fondait aux environs de 400°, présentait la violente transformation dimorphique bien connue, et ne perdait que 1 0/0 environ.

Cette légère perte de poids m'amène à parler du seul fait intéressant qui se présente dans l'action de l'ammoniaque sur les chlorochromates. M. Heintze avait déjà remarqué que le produit de la réaction ne se dissolvait pas en totalité, qu'il restait une poudre brune insoluble dans l'eau qu'il supposait être $\text{Cr}^2\text{O}^3(\text{AzH}^2)$. Cette

poudre est assez soluble dans une solution concentrée de bichromate alcalin; c'est elle qui donne aux cristaux du bichromate cette couleur grenat et cet aspect particulier qui l'ont fait prendre par M. Heintze pour un composé nouveau. En effet lorsqu'on redissout dans beaucoup d'eau les cristaux du prétendu amidochromate, il reste une partie insoluble et les cristaux qui se déposent reprennent la couleur normale et l'aspect habituel du bichromate de potassium, ils ne perdent alors plus rien par la calcination. Dans deux essais sur deux produits provenant de préparations différentes, j'ai trouvé dans les cristaux 2,1 0/0 et 2,5 0/0 de cette poudre; son analyse m'a conduit dans les deux cas à la formule $3\text{CrO}_3, 4\text{Cr}^2\text{O}_3$ avec $13\text{H}_2\text{O}$ lorsque le composé a été séché à 100° , avec $23\text{H}_2\text{O}$ lorsque la dessiccation a eu lieu à l'air. L'analyse a été faite de la façon suivante : la poudre est dissoute dans de l'acide nitrique faible et la solution précipitée par du nitrate de mercure qui donne l'acide chromique. La liqueur filtrée, évaporée et calcinée donne l'oxyde de chrome.

J'ai eu ainsi :

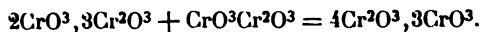
Poudre séchée à l'air.

| | Calculé. | Trouvé. |
|--------------------------------|---------------|-----------------|
| 3CrO_3 | 22.78 | 23.15 |
| $4\text{Cr}^2\text{O}_3$ | 46.22 | 45.59 |
| $23\text{H}_2\text{O}$ | 31.00 | 31.26 par diff. |
| | <u>100.00</u> | <u>100.00</u> |

Poudre séchée à 100° .

| | Calculé. | Trouvé. |
|--------------------------------|---------------|---------------|
| 3CrO_3 | 26.27 | 26.68 |
| $4\text{Cr}^2\text{O}_3$ | 53.31 | 52.54 |
| $23\text{H}_2\text{O}$ | 20.42 | 20.78 |
| | <u>100.00</u> | <u>100.00</u> |

On ne connaît pas un semblable composé chromique; peut-être n'est-ce d'ailleurs qu'un mélange, de quelques-uns des chromates de chrome signalés. Par exemple :

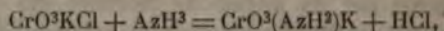


Quoi qu'il en soit, la poudre brune se transforme en oxyde de chrome par la calcination à l'air; elle se déshydrate, mais ne perd pas d'oxygène quand on la fond avec du bichromate de potassium, et reste insoluble lorsqu'on reprend la masse fondue par l'eau. La légère perte de poids observée dans la calcination du bichromate

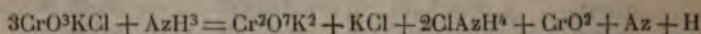
de potassium provenant de l'action de l'ammoniaque sur le chlorochromate, tient donc à la perte d'eau de la petite quantité du composé $3\text{CrO}^3, 4\text{Cr}^2\text{O}^3, 23\text{H}^2\text{O}$ qu'ils renferment. Cette quantité a été trouvée comme je l'ai dit de 2,4 0/0 et 2,5 0/0, la perte par calcination des cristaux a été de 1 0/0 à 1,2 0/0 ce qui donne 28,3 0/0 et 28,5 0/0; la déshydratation du composé brun donne une perte théorique de 31 0/0. La concordance est très suffisante étant donnée la faible quantité de matière sur laquelle on opère.

Il est très curieux de constater que la présence d'une si faible quantité d'impureté donne aux cristaux du bichromate de potassium un aspect si différent de leur aspect habituel.

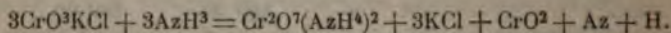
Tous ces faits comportent une conclusion et un enseignement. La conclusion est que le gaz ammoniac n'agit pas sur le chlorochromate d'après l'équation :



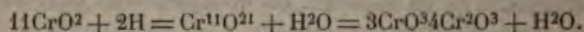
comme l'avait pensé M. Heintze, que la réaction est beaucoup plus complexe. Parmi ses produits on ne trouve pas trace d'acide chlorhydrique, on ne trouve que trois composés principaux, le bichromate de potassium le chlorure de potassium et le chlorhydrate d'ammoniaque, et un composé secondaire, un chromate de chrome. Les quantités relatives des chlorures ammonique et potassique semblent très variables, et les résultats obtenus par M. Löwenthal démontrent qu'en partant du chlorochromate potassique on peut même obtenir du bichromate ammonique. La réaction pourrait donc se passer suivant les conditions de l'expérience, ou d'après l'équation



ou bien d'après l'équation



$\text{CrO}^2 = \text{CrO}^3, \text{Cr}^2\text{O}^3$ serait partiellement réduit et donnerait :



Je ne donne ces équations que comme des possibilités et sous toutes réserves ne les ayant vérifiées expérimentalement en aucune façon. La seule chose qui demeure certaine c'est que dans la réaction il se produit du bichromate, que *les amidochromates n'existent pas plus que les nitrochromates.*

Le mémoire de M. Löwenthal contient aussi un enseignement dont les jeunes chimistes feront bien de profiter. Il ne faut jamais

se fier à la pureté des produits commerciaux, il faut toujours les purifier soigneusement avant de s'en servir, si l'on ne veut pas s'exposer à la désagréable surprise de voir dans le cours d'une opération chimique un métal se transformer en un autre, comme cela est arrivé à M. Löwenthal.

N° 155. — Remarques sur certains chlorures métalliques hydratés. A propos d'une note de M. P. Sabatier; par M. H. LESCŒUR.

Je lis dans le *Bulletin* du 20 juin dernier (1), à l'occasion d'un mémoire récemment publié par moi (2), une note de M. P. Sabatier contenant des revendications de priorité et la discussion de quelques-uns de mes résultats. Qu'il me soit permis d'y répondre en quelques mots.

Ayant mesuré les tensions de dissociation d'un certain nombre d'hydrates salins, j'ai fait précéder le détail de mes expériences d'un exposé bibliographique aussi complet et exact que possible; mais je n'ai pu éviter quelques omissions involontaires. C'est ainsi que l'important mémoire publié en 1889 par M. Sabatier (3) m'a échappé et ne se trouve pas cité par moi.

M. Sabatier a obtenu par effleurissement à la température ordinaire un certain nombre d'hydrates inférieurs, les uns conformes aux indications antérieures et à mes expériences, les autres distincts. Il obtient ces mêmes hydrates en faisant cristalliser les chlorures en présence d'un excès d'acide chlorhydrique, expérience qui avait déjà été faite par M. Ditte, mais avec des résultats différents. Enfin M. Sabatier détermine la chaleur de formation des hydrates de chlorures et arrive à des relations fort intéressantes entre la chaleur dégagée par la fixation de l'eau et la tendance à se dissocier des divers hydrates.

De mon côté, j'ai étudié la dissociation des divers hydrates de chlorures et j'ai cherché, par la mesure de leur tension de dissociation, à caractériser leur existence comme espèces chimiques distinctes. La tension de dissociation, en effet, est à un hydrate salin, pour le définir, à peu près ce qu'est le point d'ébullition pour un liquide. J'ai également étudié l'action de l'acide chlorhydrique

(1) P. SABATIER, Remarques sur certains chlorures métalliques hydratés [*Bull. Soc. chim.* (3), t. 11-12, p. 546].

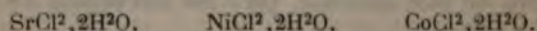
(2) H. LESCŒUR, Recherches sur la dissociation des hydrates salins, 7^e mémoire [*Ann. Chim. Phys.* (7), t. 2, p. 78]

(3) P. SABATIER, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 1, p. 88.

sur les hydrates de chlorures et mes résultats se sont rapprochés de ceux de M. Sabatier ; mais j'ai de plus montré que les résultats de M. Ditte étaient également exacts et correspondaient à des conditions expérimentales différentes.

En résumé, nos travaux, bien qu'ayant une matière commune, sont essentiellement distincts. M. Sabatier a mesuré des calories et moi des tensions de dissociation. L'analogie des résultats obtenus par des voies si différentes offre un certain intérêt qu'il était bon de signaler. Il est regrettable que cette comparaison ait eu lieu par voie de rappel ou de réclamations.

M. Sabatier croit avoir le premier indiqué que l'efflorescence dans le vide en présence d'acide sulfurique concentré fournit à partir des sels à $6H_2O$ les hydrates

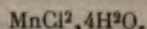


Que M. Sabatier ouvre le recueil des thèses de la Faculté des sciences de Paris ; il y trouvera, à la date du 5 juin 1888, le mémoire que j'ai publié sur ce sujet. Or le mémoire de M. Sabatier est du 20 janvier 1889, c'est-à-dire postérieur de six mois. Par suite, si l'un de nous a *retrouvé* les résultats déjà signalés par l'autre, ce ne peut être moi (1).

Les revendications de M. Sabatier paraissent donc singulièrement choisies. Le mieux paraît être de laisser de côté cette partie du débat qui est sans intérêt pour le public et de nous borner à l'examen des points sur lesquels nous sommes en désaccord.

1^{re} Chlorure manganeux. — J'ai préparé le chlorure manganeux au moyen des résidus de préparation du chlore. Les résidus, neutralisés par de la craie, sont filtrés et précipités par un courant de gaz chlorhydrique. Il se fait une bouillie cristalline que l'on essore. C'est du chlorure manganeux sensiblement pur. Un second traitement identique le fournit très pur et notamment exempt de fer.

Ce chlorure est dissous dans l'eau, mélangé d'une petite quantité de carbonate de manganèse. On filtre et l'on évapore à la cave. Les cristaux qui se produisent sont



Si, dans la solution neutre, on dirige un courant de gaz chlorhydrique, il se fait un précipité qui contient 43,97 0/0 de chlore.

(1) L'erreur de M. Sabatier provient sans doute de ce que mon mémoire de 1888 a été ensuite reproduit par portions dans les *Annales de Chimie et de Physique* ; la partie concernant les chlorures en 1889 seulement.

Il faudrait 43,77 0/0 pour $\text{MnCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. J'obtiens le même composé par l'effleurissement à 20° et à 100° de l'hydrate à $4\text{H}_2\text{O}$. J'ai donc bien eu à faire au bihydrate ; mais il serait possible que cet hydrate possédât, dès la température ordinaire, une légère tension de dissociation, ce qui expliquerait les résultats de M. Sabatier.

2° *Chlorure de magnésium*. — J'ai obtenu un hydrate à $4\text{H}_2\text{O}$ par dissociation du sel à 100° et précipitation par l'acide chlorhydrique. Les expériences de dissociation à 20° n'ont aucune signification, en raison de l'exiguïté des tensions, de la paresse avec laquelle s'établit l'équilibre et des perturbations apportées par l'humidité atmosphérique. Les produits de Millon n'offrent aucune garantie. Quant à la méthode de Thomsen (1), elle porte avec elle les causes d'erreurs suivantes :

Soit Q_0 la chaleur de dissolution du sel anhydre,
 Q_c celle du sel au maximum d'hydratation,
 Q_n celle du sel avec n molécule d'eau, $n < c$.

Si on a :

$$\frac{Q_0 - Q_c}{c} = \frac{Q_0 - Q_n}{n},$$

c'est-à-dire, si la moyenne de dégagement de chaleur qui correspond à la combinaison de toute l'eau est égale à la moyenne du dégagement produit par les n premières molécules, on conclut que toutes les molécules d'eau se combinent avec le même dégagement de chaleur. Il n'y a point d'hydrate intermédiaire. Dans le cas contraire, on peut décomposer l'hydratation totale en un certain nombre de périodes n' , n'' , n''' , etc., telles que l'on ait

$$\frac{Q_0 - Q_c}{n} = \frac{Q_0 - Q_{n'}}{n'} + \frac{Q_{n'} - Q_{n''}}{n'' - n'} + \frac{Q_{n''} - Q_{n'''}}{n''' - n''}, \text{ etc.,}$$

pendant chacune desquelles la chaleur moyenne d'hydratation reste constante. Chacune de ces périodes caractérise un hydrate distinct.

Mais cette méthode suppose une régularité idéale dans la dessiccation des échantillons, lesquels doivent toujours être formés de deux états successifs d'hydratation. Or, il arrive, surtout quand deux hydrates consécutifs ont des tensions voisines, qu'au lieu de perdre leur eau successivement, ils se déshydratent par place et simultanément. La solution de chlorure de magnésium, par exemple, abandonnée sous une cloche desséchée, donne bientôt

(1) J. THOMSEN, *Recherches thermochimiques*, t. 3, p. 115.

une croûte cristalline dont la surface s'effleurit, tandis que les parties profondes sont encore liquides. Elle offre, en même temps, trois états d'hydratation, la solution saturée, l'hydrate à $6H^2O$ et le sel à $4H^2O$.

L'humidité atmosphérique cause une perturbation du même genre, en hydratant la partie extérieure sans modifier les parties centrales.

Il est clair que, dans ces conditions, l'application de la méthode conduira à des résultats inexacts. C'est le cas pour le chlorure de magnésium et un certain nombre d'autres sels étudiés par Thomsen.

Enfin, je signalerai à M. Sabatier, dans beaucoup d'échantillons de chlorure de magnésium, même purifié, l'existence de chlorhydrate d'ammoniaque.

3° *Chlorure ferreux*. — Il ne peut y avoir de doute, c'est le chlorure ferreux à $6H^2O$ que j'ai eu entre les mains. J'ai répété plusieurs fois l'expérience. Si M. Sabatier, en se servant non pas d'eau bouillie, mais d'une solution absolument neutre, a obtenu le sel à $4H^2O$, il faut que la différence tienne au changement de latitude. Les conditions de température et d'hygrométrie ne sont pas les mêmes à Toulouse et à Lille.

4° *Chlorure cuivrique*. — Le chlorure cuivrique cristallisé en solution neutre correspond à peu près à un hydrate à $3H^2O$. Mais le produit n'est pas homogène. On distingue des cristaux vert pâle mélangés d'autres cristaux vert-émeraude. Je suis porté à croire que c'est un mélange de bihydrate avec un sel plus hydraté. M. Sabatier ne paraît pas éloigné de la même opinion.

Je considère comme un monohydrate le sel jaune qui demeure comme résidu de la dissociation à 60 et à 80°. J'ai trouvé, en effet :

| | Théorie. | | I. | II. |
|-----------------------|----------|--------|-------|-------|
| Cu..... | 63 | 41.44 | 41.02 | " |
| Cl ² | 71 | 46.74 | " | 47.04 |
| H ² O..... | 18 | 11.85 | " | " |
| | 152 | 100.00 | " | " |

M. Sabatier pense que c'est là le chlorure anhydre. Il y a ici entre nous une divergence de fait que l'expérience seule peut trancher.

Je signalerai toutefois l'altération que subit le chlorure cuivrique quand on le dessèche à l'air et au soleil. Il y a mise en liberté de

chlore et formation d'oxyde. La dissociation des hydrates doit être faite dans le vide et dans l'obscurité.

En résumé, à part quelques dissentiments de détail, je ne trouve pas de si grande incompatibilité entre les résultats de M. Sabatier et les miens. Au contraire, je trouve sur la plupart des points un accord presque complet et d'autant plus remarquable que cette partie de l'histoire chimique des sels est remplie dans les auteurs d'incohérences et de contradictions.

N° 156. — Préparation au four électrique de quelques métaux réfractaires : tungstène, molybdène et vanadium; par M. Henri MOISSAN.

Nous indiquerons dans cette note, la préparation facile du tungstène et des carbures de molybdène et de vanadium en attendant que l'étude que nous poursuivons sur ce sujet nous permette de faire connaître quelques propriétés nouvelles de ces métaux réfractaires.

Tungstène. — On sait que le tungstène peut se préparer assez facilement sous forme de poudre par réduction de l'acide tungstique au rouge dans un courant d'hydrogène. La poudre métallique ainsi obtenue n'a pu être fondue jusqu'ici qu'avec une très grande difficulté. Desprez a réussi à fondre de petites quantités de tungstène dans l'arc électrique fourni par 600 éléments Bunsen et dans une atmosphère d'azote. M. Riche (1) a pu ainsi fondre le tungstène dans l'arc produit par 200 éléments Bunsen. Dans la flamme du chalumeau oxyhydrique, le tungstène s'oxyde avec rapidité et disparaît bientôt en donnant des fumées d'acide tungstique.

La préparation du tungstène soit carburé, soit pur, se fait avec une grande facilité au four électrique. Le mélange d'acide tungstique et de charbon est placé dans le creuset du four et, en dix minutes environ, avec un courant de 350 ampères et 70 volts, on obtient un culot métallique d'environ 120 grammes. Si l'on a pris soin d'y ajouter un grand excès d'oxyde, on peut obtenir, dès la première expérience, le métal pur; mais il est préférable de préparer la première fois un métal légèrement carburé qui est beaucoup plus fusible et de le refondre dans une deuxième opération, en présence d'un grand excès d'acide tungstique. On obtient, dans ces conditions, un métal brillant, très dur d'une densité de 18,7. Lorsque le carbone est en excès, on obtient des fontes dont la

(1) RICHE, Recherches sur le tungstène et ses composés (*Ann. Chim. Phys.* 3^e série, t. 5, p. 1857).

composition est très variable. Quatre échantillons différents nous ont donné à l'analyse, les chiffres suivants :

| | I. | II. | III. | IV. |
|---------------|------|------|------|------|
| Carbone | 0.64 | 2.74 | 4.56 | 6.33 |

Ces fontes ont une cassure brillante, sont stables en présence de l'air et sont parfois recouvertes d'une belle couche d'oxyde bleu de tungstène.

Ce métal nous a présenté la curieuse propriété de pouvoir fixer une grande quantité de carbone. Si l'on fait cette préparation du tungstène en présence d'un excès de charbon, non plus avec un courant de 400 ampères, mais avec un courant de 1,000 ampères et 70 volts, c'est-à-dire en présence d'un arc beaucoup plus puissant, on obtient une fonte beaucoup plus riche en carbone, qui nous a donné à l'analyse les chiffres suivants :

| | I. | II. | III. | IV. |
|---------------|-------|-------|-------|-------|
| Carbone | 17.27 | 17.61 | 18.27 | 18.81 |

Molybdène. — Le molybdène pur a été regardé jusqu'ici comme infusible. Nous rappellerons qu'Henri Debray a pu fondre avec difficulté au chalumeau oxyhydrique, un carbure de molybdène renfermant de 4 à 5 0/0 de carbone. Au four électrique, cette opération ne demande que quelques instants.

On part du molybdate d'ammoniaque pur qui, par calcination, fournit un oxyde sous forme de poudre grise. On le mélange de charbon de sucre et on le chauffe sept ou huit minutes avec un courant de 350 ampères et 70 volts. On obtient ainsi un culot de fonte se détachant facilement du creuset. Ce carbure de molybdène est très dur, il raye le verre et l'acier; sa cassure est brillante et il se conserve sans altération à l'air humide. Sa densité est de 8,6.

Sa composition est variable aussi selon la quantité de charbon que l'on ajoute au mélange.

L'analyse nous a fourni les résultats suivants :

| | I. | II. | III. |
|---------------|------|------|------|
| Carbone | 9.77 | 9.88 | 9.90 |

Vanadium. — Les importantes recherches de Roscoë ont démontré combien la préparation de ce corps simple était difficile. Ce savant a établi, en effet, que par réduction de l'acide vanadique par le charbon, on n'avait jamais obtenu qu'un siliciure à peine fusible à la température d'un bon fourneau à vent. Enfin Roscoë a pu surmonter les nombreuses difficultés que présentait cette préparation, et en réduisant le bichlorure de vanadium par l'hydro-

gène pur et sec, il a obtenu le vanadium métallique. Roscoë fait remarquer toutefois que le métal en poudre, ainsi obtenu, contenait encore une très faible portion d'oxygène et 1,3 0/0 d'hydrogène.

La préparation de la fonte de vanadium est celle qui nous a présenté le plus de difficultés au four électrique. Nous sommes partis du métavanadate d'ammoniaque pur qui, par calcination, nous a fourni un oxyde vanadique d'un brun jaunâtre assez facilement fusible. Cet oxyde était mélangé de charbon de sucre, et lorsqu'on le plaçait à quelques centimètres de l'arc produit par un courant de 350 ampères et 70 volts, la réduction ne se produisait pas. Il a fallu faire jaillir l'arc au contact de cette poudre faire durer la chauffe jusqu'à vingt minutes, et dans ces conditions, on obtenait seulement, à la surface du mélange, de petites granules métalliques de la dimension d'une lentille.

Nous avons dû opérer alors avec des tensions beaucoup plus grandes. En employant un arc fourni par une machine de 150 chevaux mesurant 1,200 ampères et 80 à 90 volts, nous avons pu obtenir la réduction complète de l'oxyde et la fusion du carbure en quelques instants.

Voici les analyses des fontes préparées dans ces conditions.

| | I. | II. | III. |
|---------------|-------|-------|-------|
| Carbone | 25.47 | 25.68 | 17.56 |

Dans ces conditions, on obtient donc un carbure de vanadium qui renferme jusqu'à 25 0/0 de carbone. C'est un fait assez curieux et qui ressort de l'ensemble de nos expériences que, quand la température s'élève, on tend alors vers des carbures métalliques très riches en carbone et dont la composition se rapproche des autres composés binaires de la chimie minérale.

Ce carbure de vanadium a une densité de 5,3.

En résumé, de ces différentes préparations nous pouvons déjà tirer une conclusion intéressante touchant la fusibilité des métaux réfractaires. Le chrome pur est plus infusible que le platine, et au-dessus du chrome, nous placerons le molybdène, l'uranium, le tungstène et enfin le vanadium.

N° 157. — Sur quelques objets en cuivre, de date très ancienne, provenant de la Chaldée, par M. BERTHELOT.

Dans ses fouilles en Chaldée, M. de Sarzec a trouvé des objets de date extrêmement reculée et qui remontent aux origines de

l'ancienne Chaldée. Parmi ces objets, il en est qui fournissent de nouveaux documents pour éclaircir la question de l'existence d'un âge de cuivre pur, ayant précédé l'existence du bronze dans l'humanité. On sait, en effet, que le bronze est relativement moderne, sa fabrication étant postérieure à l'existence du commerce de l'étain (1).

M. Heuzey, conservateur du Musée du Louvre, a eu l'obligeance de confier à mon examen une figurine votive, représentant un être humain et trouvée dans les fondations d'un édifice très ancien; car il est antérieur aux constructions dont les briques portent le nom du roi Our-Nina, aïeul d'Ennéadon, le roi cité dans l'inscription de la célèbre stèle des Vautours: il s'agit d'une époque estimée antérieure au x^e siècle avant notre ère. Cette figurine est semblable d'ailleurs à celles qui ont été publiées dans les *Découvertes en Chaldée*, par MM. Sarzec et Heuzey (Pl. I). Elles étaient piquées en terre et servaient à supporter des tablettes votives.

Le métal est recouvert d'une épaisse patine et profondément altéré, jusque dans le cœur de la figurine. J'en ai fait l'analyse.

Voici les résultats obtenus sur 100 parties.

| | |
|---|--------|
| Cuivre..... | 77.7 |
| Eau..... | 3.9 |
| Oxygène..... | 6.1 |
| Soufre..... | traces |
| Chlore..... | 1.1 |
| Plomb..... | traces |
| Arsenic..... | traces |
| Étain, antimoine..... | 0 |
| Zinc, fer, argent..... | 0 |
| Magnésie..... | 0 |
| Silice..... | 3.9 |
| | <hr/> |
| | 92.7 |
| Carbonate de chaux, alumine, etc., matières diverses... | 7.3 |

Le métal originaire ne renfermait pas d'étain, et il peut être regardé comme constitué par du cuivre industriellement pur.

La figurine, immergée pendant des siècles dans des eaux saumâtres, a formé un oxychlorure de cuivre, qui apparaît par places, mêlé de carbonate, à l'état d'efflorescences verdâtres, lorsqu'elles se développent de plus en plus dans une atmosphère humide. Le chlore répondrait à 2 centièmes de cuivre environ, supposé à l'état

(1) Voir mon *Introduction à la Chimie des anciens*, p. 225.

de chlorure cuivreux, et il reste des doses relatives de cuivre et d'oxygène, répondant à un sous-oxyde : Cu^2O ; ou, si l'on aime mieux, à un mélange de cuivre et d'oxyde cuivreux : $\text{Cu} + \text{Cu}^2\text{O}$. Ce sous-oxyde offre un aspect cristallin.

Un tel degré d'oxydation représente le produit de l'altération lente du métal, au bout de six mille ans.

Cette analyse tend à établir qu'à cette époque lointaine, on fabriquait les objets d'art en cuivre rouge ; l'étain et, par conséquent, le bronze étant encore inconnus. Elle vient à l'appui de celle de la statuette du roi chaldéen Goudéah, que j'ai publiée il y a quelques années, statuette dont l'époque est postérieure d'ailleurs de plusieurs dynasties à celle de la figurine étudiée dans la présente notice. Le tout est conforme à l'analyse du sceptre du roi égyptien, Pépi I, dans lequel je n'ai trouvé également que du cuivre, sans étain. Le bronze et l'étain ne semblent donc avoir été fabriqués, à cette époque lointaine, ni en Chaldée, ni en Égypte, c'est-à-dire dans aucun foyer des plus vieilles civilisations.

N° 158. — Sur quelques nouveaux objets de cuivre provenant de l'ancienne Égypte, par M. BERTHELOT.

La question de l'origine des métaux joue un rôle essentiel dans l'histoire de la civilisation ; mais elle ne peut être résolue que par l'analyse de nombreux objets de date et d'origine certaines.

L'analyse chimique joue ici un rôle d'autant plus essentiel que les bronzes pauvres en étain sont rouges comme le cuivre, et que les bronzes, même riches en étain, à la suite d'une altération prolongée au sein de la terre, revêtent le même aspect que le cuivre pur placé dans les mêmes conditions. Aussi les conservateurs des musées ont-ils souvent confondu tous ces objets sous une même dénomination ; par une habitude traditionnelle, ils ont désignés sous le nom de *bronzes* à la fois les alliages et les objets de cuivre pur, désignation qui a jeté la plus grande confusion dans ces études. Cette confusion ne fait d'ailleurs que reproduire celle qui existait chez les Anciens entre la matière des objets désignés sous les noms de $\chiάλκος$, d'*æs*, d'airain, etc. Le mot cuivre est employé aujourd'hui par l'industrie dans un sens aussi compréhensif.

L'emploi des dénominations rigoureusement définies par la chimie ne s'est pas encore vulgarisé chez les historiens et archéologues, ainsi que le montre l'emploi absolument erroné qu'ils continuent à faire de certains mots, tels que celui de *nitre*, pour salpêtre, sel inconnu de l'antiquité, au lieu de natron (sulfate ou

carbonate de soude); celui de *sel ammoniac*, qui désignait dans l'antiquité un sel fixe; celui d'*azur*, au moyen âge, qui désignait à l'époque arabe le cinabre, couleur rouge; et beaucoup d'autres.

Les objets nouveaux que j'ai étudiés m'ont été adressés par M. de Morgan, directeur général du service des antiquités en Égypte. Ils proviennent d'un Mastaba de la nécropole de Dahchour, près du site de l'ancienne Memphis, et ont été trouvés devant M. de Morgan.

Ils comprennent deux ordres d'objets, savoir des fragments d'un petit vase de cuivre, et un anneau de même métal (en apparence), anneau ouvert, destiné à entourer le bras ou la jambe.

D'après une lettre de M. de Morgan, le vase de cuivre avait été écrasé dans un angle de la chambre funéraire et a été retiré des décombres dans des conditions telles qu'il est impossible de douter de son antiquité reculée. En effet, le groupe des Mastaba, d'après les observations faites jusqu'à ce jour, appartient au temps du roi Snefrou, dernier souverain de la III^e dynastie, ou premier de la IV^e suivant les autres.

L'anneau a été trouvé dans la même fouille, plus près de l'entrée, de sorte que, le tombeau ayant été pillé dans l'antiquité, il n'est pas possible d'être aussi affirmatif quant à l'âge de cet échantillon.

Voici les résultats fournis par l'analyse :

Vase de cuivre. — Le métal est profondément altéré et imprégné d'oxychlorure, produit sans doute par l'action prolongée des eaux saumâtres. La couche métallique, épaisse de 1^{mm},5 à 2 millimètres, forme un noyau revêtu par un enduit verdâtre.

| | |
|--|--------|
| Cuivre..... | 79.9 |
| Chlore (à l'état d'atakamite)..... | 6.2 |
| Oxygène correspondant à l'état de bioxyde..... | 4.2 |
| Oxygène à l'état de protoxyde..... | 6.1 |
| Eau de l'atakamite..... | 6.3 |
| Soufre (en partie à l'état de sulfure de cuivre, en partie de sulfate de chaux)..... | 0.15 |
| Silice et matières fixes insolubles..... | 0.85 |
| | <hr/> |
| | 95.7 |
| Acide carbonique, chaux, sels alcalins, eau, trace de matière organique..... | 4.3 |
| | <hr/> |
| | 100.00 |

Ni étain, ni plomb, ni antimoine, ni fer en proportion sensible. On voit que le métal est ici entièrement oxydé.

Ces métaux sont imprégnés jusqu'au cœur par des chlorures

cuivreux, ou alcalino-cuivreux, susceptibles d'attirer l'humidité atmosphérique.

Anneau. — Cet anneau renferme :

| | |
|--|-------|
| Cuivre..... | 76.7 |
| Étain..... | 8.2 |
| Plomb..... | 5.7 |
| | <hr/> |
| | 90.7 |
| Chlore (atakamite), oxygène, eau, traces de soufre, sels calcaires et alcalins, ni fer ni zinc | 9.4 |

On voit que l'anneau est formé par un bronze plombifère et se rapproche de certains laitons.

Si les deux objets précédents avaient été trouvés ensemble, et s'ils remontaient tous deux à l'époque de Snérou, l'existence du bronze à cette époque reculée ne serait pas douteuse. Mais nous avons vu plus haut que le vase de cuivre seul peut être garanti comme remontant à la construction du Mastaba ; l'anneau ayant été trouvé à une place où il a pu arriver plus tard.

N° 159. — Sur la volatilisation de la silice et de la zircone et sur la réduction de ces composés par le charbon ; par M. Henri MOISSAN.

Zircone. — Lorsque l'on soumet la zircone à la haute température du four électrique, cet oxyde ne tarde pas à entrer en fusion. Après dix minutes d'expérience, en opérant avec un courant de 360 ampères et 70 volts, il se produit des fumées blanches très abondantes. Ces fumées sont formées par la vapeur de zircone, car à cette haute température, la zircone est en pleine ébullition. En condensant ces vapeurs sur un corps froid, on obtient une poussière blanche que l'on traite par l'acide chlorhydrique très étendu pour la débarrasser de la chaux qu'elle contient. Après lavage à l'eau distillée bouillante et dessication, il reste une poudre blanche qui, au microscope, se présente en masses blanches arrondies, ne présentant aucune parcelle transparente. Cette poudre fournit tous les caractères de la zircone. Elle raye le verre avec facilité et sa densité est de 5,10.

On retrouve dans le creuset, après refroidissement, une masse de zircone fondue, présentant une cassure cristalline.

Cette zircone en fusion est réduite facilement par le charbon. Si l'on place une notable quantité de zircone dans un creuset de char-

bon, on retrouve en-dessous de ce qui reste de zircone fondue un culot métallique de zirconium, ne contenant ni carbone, ni azote, mais renfermant des quantités variables de zircone.

Au contraire, en mélangeant la zircone avec un excès de charbon, on obtient un corps d'aspect métallique à cassure brillante, ne renfermant pas d'azote et qui, à l'analyse nous a donné les chiffres suivants :

| | I. | II. | III. |
|---------------|------|------|------|
| Carbone | 4.22 | 4.60 | 5.10 |

Lorsque le carbure de zirconium est plus riche en carbone, il se délite à l'air rapidement.

Il suffit de fondre à nouveau ce carbure en présence d'un excès de zircone liquide pour l'affiner et obtenir le zirconium métallique. C'est un corps très dur rayant avec facilité le verre et le rubis. Sa densité a été trouvée égale à 4,25. Elle est donc très voisine de celle du zirconium de M. Troost, qui avait indiqué, comme densité de ce corps simple, 4,15. Les propriétés de ce métal ont été, du reste, très bien étudiées par ce savant chimiste et nous n'avons rien à ajouter à l'important mémoire qu'il a publié sur ce sujet (1).

Silice. — Les fragments de cristal de roche, placés dans un creuset de charbon, ont été soumis à l'action de l'arc électrique produit par un courant de 350 ampères et 70 volts. En quelques instants, la silice entre en fusion, et après sept ou huit minutes, l'ébullition commence.

On voit alors sortir du four, par les ouvertures qui donnent passage aux électrodes, une fumée de couleur bleutée, plus légère que celle produite par la zircone. Tant que l'expérience se continue, ces vapeurs se dégagent en abondance. On peut les condenser en plaçant à quelque distance des orifices du four un cristallisoir retourné. L'intérieur de ce cristallisoir se recouvre rapidement d'une couche légère de substance translucide, d'un blanc légèrement bleuté. En reprenant par l'eau le contenu du cristallisoir, et en examinant ce résidu à la loupe ou au microscope avec un très faible grossissement, on voit qu'il est surtout formé de sphères opalescentes rapidement solubles dans l'acide fluorhydrique. Ces petites sphères de silice, visibles à l'œil nu, sont pleines; elles présentent quelquefois en un point une partie creuse semblant indiquer que la silice fondue a diminué de volume en passant de l'état liquide à l'état solide. En même temps que ces sphères, on rencontre de nombreuses parcelles de silice amorphe.

(1) Troost, Recherches sur le zirconium (*C. R.*, t. 64, p. 109; 1865).

Lorsque l'on veut recueillir une notable quantité de ce produit, il est mieux d'employer un four dont le couvercle porte une ouverture laissant passer la vapeur de silice. On dispose une cloche en verre ou un récipient métallique au-dessus de cette ouverture laissant passer la vapeur de silice, et l'on peut obtenir ainsi en dix ou quinze minutes, une vingtaine de grammes d'une poudre blanche très légère qui est purifiée de la chaux entraînée par un lavage à l'acide chlorhydrique étendu.

La forme de la silice condensée dépend naturellement de la vitesse de refroidissement de sa vapeur. Le refroidissement ne doit pas être trop rapide si l'on veut obtenir de nombreuses sphérules de silice.

Cette silice est très soluble dans l'acide fluorhydrique, elle s'y dissout à froid en produisant un léger bruissement. Elle est attaquée facilement par l'hydrate de potasse en fusion et par les carbonates alcalins.

Sa densité est de 2,4; elle est donc un peu inférieure à celle du cristal de roche; enfin, ces petites sphères rayent le verre avec facilité.

En étudiant le dépôt qui se forme dans les globes de verre où l'on fait jaillir l'arc électrique pour l'éclairage, nous avons retrouvé de petites sphères de silice identiques à celles que nous venons de décrire. C'est donc surtout à la volatilisation de la silice que les globes de verre des lampes à arc qui ont fonctionné pendant un certain temps, doivent leur opalescence. Cette silice provient des impuretés des charbons électriques.

Nous ajouterons que la silice, à cette température, est réduite avec facilité par le charbon, et fournit un carbure de silicium cristallisé dont nous poursuivons l'étude.

En résumé, la zircon et la silice fondent rapidement dans le four électrique et après sept ou huit minutes d'expérience, elles entrent en ébullition et prennent l'état gazeux.

**N° 160. — Recherches sur le fer d'Ovifak ;
par M. Henri MOISSAN.**

Après la publication de nos études sur la terre bleue du Cap et sur la météorite de Cañon-Diablo, M. Daubrée a eu l'obligeance de mettre à notre disposition quelques échantillons du fer d'Ovifak, découvert au Groënland par M. Nordenskiöld, afin de rechercher s'ils pouvaient contenir du diamant. Nous savons, du reste, par une

note parue aux *Comptes rendus*, que M. Nordenskiöld, de son côté, se préoccupe de cette question.

D'après M. Daubrée (1), ces blocs de fer appartiennent au moins à trois types :

Le premier est à éclat métallique et presque noir ; le deuxième, à éclat métallique, est d'un gris clair, et dans le troisième la substance métallique, au lieu d'être continue, n'apparaît qu'en globules ou en grains dans une partie lithoïde, d'un vert très foncé et de nature silicatée.

Ces trois échantillons ont été traités séparément en suivant la méthode que nous avons employée pour séparer les diamicroscopiques dans la terre bleue du Cap (2).

Échantillon n° 3. — 34 grammes de gros fragments nous ont laissé, après épuisement par l'acide chlorhydrique, un résultat très volumineux. Après un traitement à l'acide fluorhydrique bouillant, puis un traitement à l'acide sulfurique, il nous est resté un résidu beaucoup plus faible qui, étudié au microscope, nous a fourni :

1° Des globules parfaitement sphériques, d'un vert foncé ;

2° Quelques cristaux prismatiques, de forme allongée, transparents ;

3° Des fragments de saphir colorés en bleu, que l'on a pu séparer à la pince et caractériser avec netteté ;

4° Quelques rares fragments de charbon de forme irrégulière, d'une couleur mate et d'une densité inférieure à 2.

En répétant les traitements alternatifs à l'acide fluorhydrique et à l'acide sulfurique, le volume de la poudre a continué à diminuer. Quelques attaques au chlorate de potassium et à l'acide azotique ont fait disparaître le carbone avec rapidité. Enfin une dernière attaque au bisulfate en fusion, suivie d'un lavage à l'acide fluorhydrique, n'a plus laissé de résidu.

Échantillon n° 2. — 18 grammes de cet échantillon, traités par l'acide chlorhydrique, ont laissé une petite quantité de substance pulvérulente et de charbon léger. On distingue facilement au microscope quelques parcelles de schreibersite, une matière blanche opaque, en masses irrégulières, et un grand nombre de grains réfringents de forme quelconque.

Un premier traitement à l'acide fluorhydrique diminue déjà l

(1) DAUBRÉE, Examen des roches avec fer natif découvert en 1870 par M. Nordenskiöld, au Groënland (*C. R.*, t. 74, p. 1541, et t. 75, p. 240).

(2) H. MOISSAN, Sur la présence du graphite, du carbonado et de diamants microscopiques dans la terre bleue du Cap (*C. R.*, t. 116, p. 292).

volume de ce résidu. Après une attaque à l'acide sulfurique bouillant, la quantité de charbon amorphe augmente, ce qui semble indiquer l'existence d'un graphite foisonnant. On renouvelle les attaques à l'acide fluorhydrique et à l'acide sulfurique. Le résidu est traité onze fois, par le mélange de chlorate de potassium et d'acide azotique, enfin repris par le bisulfate de potassium en fusion, puis finalement par l'acide fluorhydrique.

Il ne reste plus que quelques grains noirs microscopiques, rongés superficiellement, et qui disparaissent dans le sulfate de potasse en fusion.

M. Berthelot (1), dans l'étude qu'il avait faite d'un échantillon de fer d'Ovifak, avait déjà indiqué l'existence d'une substance analogue qui n'est pas du diamant.

Échantillon n° 1. — Fragment de 11 grammes. Après un traitement à l'acide chlorhydrique, il est resté une petite quantité de charbon amorphe très léger. Une première attaque à l'acide fluorhydrique a diminué le résidu ; mais, par l'acide sulfurique bouillant, le charbon amorphe a augmenté. Cet échantillon doit aussi contenir du graphite foisonnant. Il renfermait du graphite non foisonnant nettement cristallisé au microscope et qui a donné de l'oxyde graphitique après les traitements. Après attaque par le bisulfate, il ne restait aucun résidu.

Conclusions. — En résumé, dans quelques échantillons de fer d'Ovifak que M. Daubrée a bien voulu nous confier, nous avons caractérisé nettement, dans l'un d'eux du saphir, dans les trois du charbon amorphe, dans deux d'entre eux du graphite foisonnant, dans un seul du graphite ordinaire, et nous n'avons rencontré ni diamants noirs, ni diamants transparents dans aucun de ces échantillons.

N° 161. — Sur le nitrométhane et ses homologues ;
par **MM. BERTHELOT et MATIGNON.**

L'union de l'acide azotique avec les principes organiques donne lieu à deux catégories de composés, les éthers azotiques et les dérivés nitrés.

Ces deux catégories se distinguent radicalement par une propriété essentielle : les premiers sont aptes à régénérer l'alcool et l'acide par simple hydratation ; tandis que les seconds ne les reproduisent pas, mais fournissent en général des dérivés où l'azote

(1) Analyse citée dans le travail de M. Daubrée.

demeure associé au carbone. Une semblable différence s'explique aisément par la Thermochimie, les éthers azotiques étant formés à partir de leur générateur avec un dégagement de chaleur assez faible et voisin, par exemple, de 6^{Cal} par l'éther éthylazotique; tandis que le nitrobenzène et les corps analogues sont formés depuis l'acide et le générateur hydrocarboné avec un dégagement de chaleur beaucoup plus considérable et voisin de 36^{Cal} . Ce que l'on exprime, en formule atomique, en disant que le mode de liaison de l'azote avec le carbure offre une importance capitale, au point de vue de la chaleur de formation, ou, ce qui revient au même, de la chaleur de combustion. Une si grande perte d'énergie ne saurait être récupérée que dans des conditions exceptionnelles, et il arrive, en général, que les réactions engendrent de préférence des composés qui exigent une moindre consommation de chaleur empruntée à des énergies étrangères. Pour préciser, tandis que la reproduction de l'alcool et de l'acide azotique peut être accomplie par la potasse étendue, laquelle restitue au système $+13^{\text{Cal}},7$, nombre fort supérieur aux 6^{Cal} perdues; ce réactif, au contraire, ne saurait régénérer simplement l'acide et le benzène, parce qu'il faudrait pour cela rendre au système $+36^{\text{Cal}}$, valeur très supérieure à $+13^{\text{Cal}},7$.

Ces faits et ces considérations peuvent être soumis à une nouvelle épreuve par l'étude thermochimique des dérivés nitrés des carbures de la série grasse, tels que le nitrométhane et ses homologues.

C'est ce que nous avons fait, en opérant avec la bombe calorimétrique, qui fournit des résultats plus certains que les autres méthodes, et en y joignant les mesures des chaleurs spécifiques, des chaleurs de vaporisation et des chaleurs de neutralisation du nitrométhane et de son homologue.

I. — Nitrométhane CH^3AzO^2 .

Chaleur de combustion :

| | Cal |
|--|--------|
| $\text{CH}^3\text{AzO}^2 + \frac{3}{2}\text{O} = \text{CO}^2 + \frac{3}{2}\text{H}^2\text{O liq.} + \text{Az (à p. c.)}$ | +169,8 |
| Chaleur spécifique moléculaire, entre 23 et 80° | 28,75 |
| Chaleur de vaporisation moléculaire | + 7,0 |

On en conclut :

Formation depuis les éléments :

| | Cal |
|---|-------|
| $\text{C diam.} + \text{H}^3 + \text{Az} + \text{O}^2 = \text{CH}^3\text{AzO}^2 \text{ liq.}$ | +28,8 |
| gaz | +21,8 |

Formation depuis le carbure et l'acide azotique :

| | |
|--|-------|
| $\text{CH}^3 \text{ gaz} + \text{AzO}^3\text{H liq.} = \text{CH}^3\text{AzO}^2 \text{ liq.} + \text{H}^2\text{O liq.}$ | +36,7 |
|--|-------|

Mais ce nombre n'est pas comparable directement à la chaleur de formation du nitrobenzène, le carbure étant gazeux et son dérivé liquide. La comparaison réelle répond à



La chaleur de formation du nitrométhane par l'acide azotique est donc un peu plus faible que celle des dérivés nitrés aromatiques : mais elle l'emporte de beaucoup sur celles des éthers azotiques, et l'excès est beaucoup trop fort pour être compensé par la neutralisation de la potasse étendue. Aussi celle-ci ne régénère-t-elle pas l'acide azotique.

Il serait intéressant de comparer la chaleur de formation du nitrométhane avec celle de son isomère, l'éther méthylazoteux. Mais ce dernier corps n'a guère été étudié. Si nous admettons qu'il est formé comme les éthers des acides faibles avec une variation d'énergie minime depuis l'acide étendu d'eau, sa chaleur de formation par les éléments serait égale à celle de l'alcool méthylique, accrue de celle de l'acide azoteux étendu, et diminuée de celle de l'eau, soit :

| | |
|-----------------------------------|-------------------------|
| Pour CH^4O | ^{Cal}
+62,3 |
| Pour AzO^3H | +30,5 |
| Pour H^2O | —69,0 |
| | <hr/> +23,8 |

En retranchant — 2,0, comme pour les éthers de ce genre, le chiffre obtenu serait tout à fait voisin de la chaleur de formation du nitrométhane ; ainsi qu'il arrive d'ordinaire pour les corps isomères : mais les générateurs sont ici différents.

Nous avons cherché à définir davantage la fonction du nitrométhane, en étudiant la chaleur de neutralisation.

Chaleur de dissolution (25°, 824 en présence de 500 gr. d'eau, à 20°, 5).

Chaleur absorbée par 1 molécule..... —0Cal,60

Chaleur de neutralisation (potasse) :

CH^3AzO^2 (dissous) + KOH (1 éq. = 2 Cal)..... ^{Cal} +7,01

Chaleur de dissolution (baryte) :

CH^3AzO^2 (dissous dans 130 p. d'eau) + BaO étendue..... +8,9

Ces nombres sont du même ordre de grandeur que la formation des dérivés potassiques des phénols.

II. — Nitréthane $C^2H^5AzO^2 = 75$.

Bout à 112-113°.

| | |
|--|-------|
| Chaleur de combustion : | Cal |
| $C^2H^5AzO^2 + \frac{9}{2}O = 2CO^2 + \frac{5}{2}H^2O + Az$ (à p. e.)..... | 322,3 |
| Chaleur spécifique moléculaire, moyenne entre 95 et 23°..... | 33,8 |
| Chaleur de vaporisation, moyenne..... | 6,90 |
| Formation depuis les éléments : | Cal |
| C^2 (diamant) + H^5 + Az + $O^2 = C^2H^5AzO^2$ liq..... | +38,8 |
| gaz..... | +31,8 |
| Formation depuis le carbure et l'acide azotique : | |
| C^2H^6 gaz + AzO^3H liq. = $C^2H^5AzO^2$ gaz + H^2O liq..... | +36,0 |
| Chaleur de neutralisation du nitréthane dissous par KOH ét.... | +10,1 |

En résumé, les dérivés nitrés des carbures forméniques sont formés, à partir de l'acide azotique, avec un dégagement de chaleur comparable à celui du nitrobenzène et de ses analogues; la grandeur de ce dégagement explique la stabilité de ces composés et la différence fondamentale de leurs réactions avec celles des éthers azotiques.

N° 162. — Sur les sulfates de propylène et de triméthylène; par M. BERTHELOT.

Le propylène et le triméthylène sont tous deux absorbables à froid et immédiatement par l'acide sulfurique concentré. Pour définir la limite de l'absorption, j'emploie un poids connu, 0,500 par exemple, d'acide sulfurique pur, SO^4H^2 , contenu dans une ampoule de verre mince, que je brise dans une éprouvette remplie de mercure et disposée sur la cuve. On y fait arriver peu à peu le carbure d'hydrogène sec en excès : il s'absorbe d'abord immédiatement, puis de plus en plus lentement; il faut attendre vingt-quatre heures pour arriver à une saturation complète de l'acide. Toute l'opération s'accomplit d'ailleurs sans élévation sensible de température, la chaleur dégagée étant absorbée à mesure par le mercure.

Sulfate de triméthylène. — Dans ces conditions, j'ai observé avec le triméthylène une absorption de 488 centimètres cubes (gaz non réduit), vers 18°, pour 1 gramme d'acide sulfurique, soit 880 volumes environ pour 1 volume d'acide.

Le produit est du *sulfate neutre de triméthylène* : $SO^4(C^3H^7)^2$.

En ajoutant de l'eau en grand excès et de façon à éviter toute

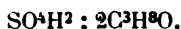
élévation considérable de température, soit 20 parties en poids pour 1 partie de l'acide initial, le produit se sépare sous la forme d'une huile pesante, éthérée, neutre, sans que l'eau dissolve une proportion notable de matière; elle demeure à peu près neutre, au moins dans les premiers moments.

L'acide triméthylènesulfurique, mêlé d'acide sulfurique, absorbe le triméthylène en se changeant en sulfate neutre.

L'eau employée dans la proportion de 500 parties pour 1 de sulfate ne le dissout qu'en partie et devient alors lentement acide, en formant d'abord l'acide propylsulfurique, qui ne précipite pas les sels de baryum, si ce n'est qu'au bout d'un quart d'heure, ou davantage. Un contact de plusieurs semaines du sulfate avec l'eau froide ne l'altère que faiblement. C'est donc un corps relativement fort stable.

Le sulfate de triméthylène distille avec la vapeur d'eau; mais si on le chauffe à l'état isolé, il se décompose, avec production d'acide sulfureux, de matière charbonneuse et de liquides volatils, analogues aux huiles de vin.

La potasse le décompose lentement à 100°, en tube scellé : opération qui exige une dizaine d'heures pour être complète. Il se régénère ainsi uniquement de l'acide sulfurique et de l'alcool propylique, dont le dosage a répondu sensiblement aux rapports.



Ces résultats établissent nettement la constitution du sulfate de triméthylène et ils complètent à cet égard mes anciennes expériences sur la synthèse de l'alcool ordinaire, au moyen de l'éthylène, et de l'alcool isopropylique, au moyen du propylène ordinaire.

Rappelons que l'absorption de l'éthylène pur par l'acide sulfurique s'accomplit dans des conditions toutes différentes, cette absorption n'ayant lieu, comme je l'ai montré, que sous l'influence de chocs et d'agitation extrêmement prolongée. Au contraire, elle est sensiblement nulle, ou plutôt de l'ordre de celle de l'eau, lors du simple contact. Cette absence de réaction apparente entre l'éthylène pur et l'acide sulfurique concentré avait été constatée par Liebig, il y a soixante ans, et il avait montré par là l'inexactitude des affirmations antérieures. Si, dans les expériences faites avant lui, on avait cru observer une absorption rapide de l'éthylène par l'acide sulfurique concentré, c'est en raison du mélange des vapeurs d'éther ordinaire, que l'on ne savait pas alors en séparer. Aussi ces observations erronées avaient-elles été éliminées dans les *Traité*s

classiques de Liebig et de Gerhardt. Mais les inexactitudes sont difficiles à faire disparaître des livres élémentaires : celles-ci n'ont pas tardé à reparaitre, et elles se sont compliquées en raison des confusions faites entre les réactions de l'acide sulfurique ordinaire et de l'acide fumant, lequel agit immédiatement sur l'éthylène, mais en formant des composés d'un tout autre ordre. De là, dans l'histoire de la synthèse de l'alcool, des erreurs qui ont été reproduites par mégarde dans plusieurs ouvrages modernes.

Sulfate de propylène. — Le propylène ordinaire, sec, est absorbé par l'acide sulfurique pur, avec des circonstances similaires au triméthylène et suivant les mêmes rapports de poids. Vers 18°, 1 gramme d'acide réel a absorbé 470 volumes de propylène; soit pour 1 volume d'acide, 860 volumes environ.

Le sulfate de propylène $\text{SO}^4(\text{C}^3\text{H}_7)^2$ se sépare par l'addition d'eau, sous la forme d'une huile pesante, semblable au sulfate de triméthylène. Mais il est beaucoup moins stable. En présence de l'eau, même à froid, il se dissout et disparaît au bout de quelques jours, en formant à la fin de l'acide isopropylsulfurique et des carbures polymérisés.

On retrouve ici la moindre stabilité qui distingue les dérivés des alcools secondaires.

Sulfate d'isobutylène. — L'isobutylène, préparé au moyen de la réaction du chlorure de zinc sur l'alcool isobutylique, est absorbé par l'acide sulfurique pur, de la même manière que les propylènes. L'absorption est d'abord rapide, mais elle exige vingt-quatre heures pour devenir complète. Le rapport en poids entre le butylène absorbé à saturation et l'acide employé a été trouvé par expérience : 115,6 au lieu de 114,4, ce qui répond bien à $\text{SO}^4(\text{C}^4\text{H}_9)^2$. — L'addition d'eau en excès précipite le sulfate sous forme huileuse.

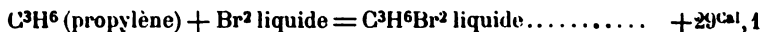
Il est probable que les isomères du butylène se comporteraient de la même manière.

Je rappellerai ici que l'amylène ordinaire se dissout immédiatement dans l'acide sulfurique concentré; mais, sous l'influence de l'élévation de température ainsi développée, la masse se transforme presque aussitôt en deux couches : l'une, constituée par l'acide sulfurique régénéré; l'autre, par du diamylène, la condensation polymérique du carbure dégageant plus de chaleur que son union primitive avec l'acide sulfurique. Ainsi les deux phénomènes consécutifs sont tous deux exothermiques, comme il arrive en général dans les métamorphoses attribuées autrefois aux actions dites de *présence*.

N° 163. — Recherches sur le triméthylène et sur le propylène et sur une nouvelle classe de carbures d'hydrogène. Isomérisie dynamique ; par M. BERTHELOT.

Le triméthylène et le propylène, gaz isomériques répondant à la formule C^3H^6 , diffèrent par leur chaleur de formation depuis les éléments carbone (diamant) et hydrogène, soit $-9^{Cal},4$ pour le propylène et $-17^{Cal},1$ pour le triméthylène, ce qui fait un excès d'énergie de $+7^{Cal},7$ en faveur de ce dernier. Ils forment d'ailleurs des composés isomériques : bromures, sulfates, alcools, etc. ; j'ai déterminé à la fois la chaleur de formation de ces derniers, depuis les éléments et depuis les carbures d'hydrogène.

Bromure de propylène. — J'obtiens, à $15^{\circ},3$,



Ce nombre se rapporte entièrement à la combinaison, les phénomènes de substitution étant insignifiants dans ces conditions, comme je l'établirai plus loin.

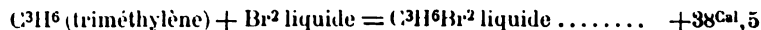
Le nombre obtenu est presque identique avec celui que j'avais obtenu, il y a quelques années (*Ann. Chim. Phys.*, 5^e série, t. 9, p. 296) pour l'éthylène



ce qui montre que le propylène est bien l'homologue de l'éthylène, ainsi qu'il résulte d'ailleurs des chaleurs de formation de ces deux gaz, offrant la différence normale de $+5^{Cal},2$, et de l'ensemble de leurs propriétés.

Bromure de triméthylène. — L'absorption du triméthylène par le brome n'était pas instantanée, de telle façon que dans le même temps et les mêmes conditions, le poids de triméthylène absorbé était à peu près le quart de celui du propylène.

En définitive, j'obtiens à $14^{\circ},6$:



valeur qui l'emporte de $+9^{Cal},4$ sur la chaleur de formation du bromure de propylène et de $9^{Cal},2$ sur celle du bromure d'éthylène.

Perbromures de propylène et de triméthylène. — On a mesuré dans le calorimètre la chaleur dégagée, lorsqu'on ajoute le brome pur par équivalents successifs avec le bromure de propylène et avec le bromure de triméthylène pur, ce qui n'offre point de difficulté.

Voici les résultats observés :

Propylène.

| | |
|---|--------|
| $C^3H^6Br^2$ liquide + Br liquide..... | +0,522 |
| On ajoute + 2Br + 0,350 Br ² , c'est-à-dire..... | +0,872 |
| — + Br ² + 0,525 Br ⁴ , c'est-à-dire..... | +1,397 |
| — + Br ² + 0,264 Br ⁶ , c'est-à-dire..... | +1,661 |

Triméthylène.

| | |
|---|--------|
| $C^3H^6Br^2$ liquide + Br liquide..... | +0,592 |
| On ajoute + Br + 0,418, c'est-à-dire Br ² | +1,010 |
| — + Br ² + 0,557, c'est-à-dire Br ⁴ | +1,567 |
| — + Br ² + 0,485, c'est-à-dire Br ⁶ | +2,052 |

Il résulte de ces chiffres que l'union du brome avec les bromures de propylène et de triméthylène dégage de la chaleur.

J'ai déjà observé ce dégagement de chaleur avec l'éther bromhydrique ou bromure d'éthyle (*Ann. Chim. Phys.*, 5^e série, t. 23, p. 223). Par exemple :

| | |
|--------------------------------|----------------------|
| $C^2H^5Br + Br^3$ dégage | +3 ^{Cal} ,0 |
|--------------------------------|----------------------|

Ces phénomènes ne sont pas dus à des substitutions. En effet, après avoir fait agir Br⁶ sur $C^3H^6Br^2$, à froid, j'ai séparé le brome libre au moyen d'une solution aqueuse d'acide sulfureux et j'ai retrouvé, en opérant sur la totalité :

| | |
|------------------------------|------------------------------|
| Bromure de triméthylène..... | 31,6 au lieu de 31,7 initial |
| Bromure de propylène..... | 30,6 — 31,0 — |

Les effets observés sont donc bien attribuables à la formation de perbromures d'éthyle, de propylène, de triméthylène, comparables aux perbromures d'hydrogène ou de potassium, et au périodure cristallisé de potassium, composés analogues dont j'ai déjà signalé à plusieurs reprises l'existence. Tous ces composés sont d'ailleurs en partie dissociés et ils doivent encore être rapprochés du bromure d'oxyde d'éthyle, combinaison cristallisée, formée de même par addition directe.

Sulfate de propylène :

| | |
|--|---------------------------------|
| $C^3H^6 + SO^4H^2$ liquide a dégagé..... | +16,5 ^{Cal} |
| $2C^3H^6 + 3SO^4H^2$ liquide | +16,7 × 2 = 33,4 ^{Cal} |

Dans mes anciennes expériences, faites en 1876, avec un grand excès d'acide sulfurique (*Ann. Chim. Phys.*, 5^e série, t. 9, p. 336), j'avais trouvé pour C^3H^6 absorbé : +17,0.

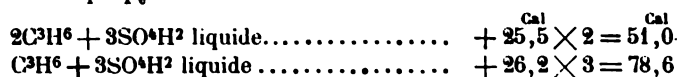
J'avais également reconnu que, cette absorption étant rapportée par le calcul à l'acide étendu d'eau (lequel n'absorbe pas le propylène directement)



nombre presque identique à celui qui répond à l'éthylène

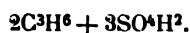


Sulfate de triméthylène. — L'absorption est moitié plus lente qu'avec le propylène

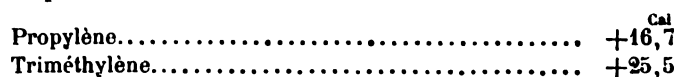


On voit que le nombre observé ne varie pas beaucoup avec les proportions de carbure employées.

On peut comparer les chiffres mesurés avec les deux gaz pour les mêmes proportions relatives.



Soit pour C^3H^6 absorbé



Le triméthylène l'emporte encore sur le propylène et cela de $+8^{\text{Cal}},8$.

En résumé, j'ai obtenu les chiffres suivants :

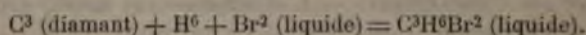
| | Triméthylène. | Propylène. | Différence. |
|---|----------------------|---------------------|---------------------|
| Chaleur de formation par les éléments.. | $-17,1^{\text{Cal}}$ | $-9,4^{\text{Cal}}$ | $-7,7^{\text{Cal}}$ |
| Union avec Br^2 liquide..... | $+38,5$ | $+29,1$ | $+9,4$ |
| Union avec SO^3H^2 liquide..... | $+25,5$ | $+16,7$ | $+8,8$ |
| Union avec H^2O (1)..... | $+26,7$ | $+16,5$ | $+10,2$ |

On voit par ces chiffres que la transformation du triméthylène et du propylène en combinaisons isomériques donne lieu à des dégagements de chaleur très inégaux et qui diffèrent de 8^{Cal} à 10^{Cal} , c'est-à-dire sensiblement comme valeur numérique, quoique en

(1) La chaleur de formation de l'alcool éthylique liquide avec l'éthylène gazeux et l'eau liquide serait, d'après les données déduites de la formation de l'acide iséthionique, $+16^{\text{Cal}},9$; d'après mes déterminations les plus récentes de chaleur de combustion, $+15^{\text{Cal}},7$. Ces valeurs sont voisines de celles obtenues pour l'hydratation du propylène.

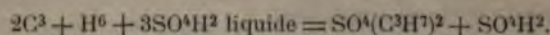
sens inverse, de la même quantité de chaleur que la formation du triméthylène et du propylène eux-mêmes au moyen des éléments.

L'excès d'énergie du triméthylène comparé au propylène ne subsiste donc pas dans les combinaisons parallèles de ces deux gaz : il se perd dans l'acte de la combinaison, sans que les produits cependant deviennent identiques. Mais ces produits possèdent des chaleurs de formation presque égales au moyen des éléments, soit pour les bromures



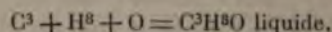
| | | |
|-------------------|---------|----------------|
| Triméthylène..... | $+21,4$ | ^{Cal} |
| Propylène..... | $+19,7$ | |

Pour les sulfates (dissous dans l'acide sulfurique),



| | | |
|-------------------|------------------------|----------------|
| Triméthylène..... | $+8,4 \times 2 = 16,8$ | ^{Cal} |
| Propylène..... | $+7,3 \times 2 = 14,6$ | ^{Cal} |

Pour les alcools, d'après les chaleurs de combustion déterminées par M. Louguinine,



| | | |
|---|---------|----------------|
| Alcool propylique normal (dérivé du triméthylène) ... | $+78,6$ | ^{Cal} |
| Alcool isopropylique (dérivé du propylène)..... | $+80,6$ | |

On trouverait $+76^{\text{Cal}},5$ pour ce dernier nombre en l'évaluant d'après la transformation du propylène en acide isopropylsulfurique étendu, comparée à la formation de ce dernier acide au moyen de l'alcool isopropylique (*Ann. Chim. Phys.*, 5^e série, t. 9, p. 312 et 336).

Si l'on ajoute que la formation des combinaisons similaires dégage à peu près les mêmes quantités de chaleur, soit avec le propylène, soit avec l'éthylène, on voit que le triméthylène offre quelque chose de tout spécial dans sa constitution : il est placé en dehors des séries homologues étudiées jusqu'à ce jour, dont le distingue l'énergie toute spéciale emmagasinée dans sa formation.

J'ai déjà signalé, dans un travail exécuté avec M. Matignon (1), des relations analogues entre le térébenthène, et ses isomères, le camphène et le citrène, tous carbures représentés par la formule $\text{C}^{10}\text{H}^{16}$.

(1) *Ann. Chim. Phys.*, 6^e série, t. 23, p. 358.

La chaleur de formation du térébenthène liquide par les éléments est, en effet, égale à $+4^{\text{Cal}},2$; tandis que celle du citrène liquide s'élève à $+21^{\text{Cal}},7$; et celle du camphène cristallisé $+27^{\text{Cal}},2$, soit à l'état liquide vers 24^{Cal} .

Le térébenthène renferme donc, par rapport à ses isomères, un excès d'énergie équivalent à $+18^{\text{Cal}}$ ou 20^{Cal} .

Or cet excès, circonstance remarquable, se perd dans la combinaison parallèle de ces trois corps avec le gaz chlorhydrique.

| | |
|--|----------------------|
| Térébenthène $\text{C}^{20}\text{H}^{16}$ liq. + $\text{HCl} = \text{C}^{10}\text{H}^{17}\text{Cl}$ sol..... | $+38,9^{\text{Cal}}$ |
| Camphène $\text{C}^{10}\text{H}^{16}$ liq. + $\text{HCl} = \text{C}^{10}\text{H}^{17}\text{Cl}$ sol. env.... | $+19,0$ |
| Citrène $\text{C}^{10}\text{H}^{16}$ liq. + $\text{HCl} = \text{C}^{10}\text{H}^{17}\text{Cl}$ liq..... | $+18,7$ |
| Citrène $\text{C}^{10}\text{H}^{16}$ liq. + $2\text{HCl} = \text{C}^{10}\text{H}^{18}\text{Cl}^2$ crist..... | $+20,1 \times 2$ |

Le térébenthène dégage donc en formant des chlorhydrates 19^{Cal} à 20^{Cal} de plus que les carbures isomères, chiffre fort voisin de l'excès d'énergie qui le distingue de ces carbures.

Il en résulte que la chaleur de formation des chlorhydrates isomériques par les éléments, C^{10} (diamant) + H^{17} + $\text{Cl} = \text{C}^{10}\text{H}^{17}\text{Cl}$, est à peu près la même :

| | |
|--|----------------------|
| Soit pour le térébenthène (composé cristallisé)..... | $+65,1^{\text{Cal}}$ |
| Soit pour le camphène (composé cristallisé)..... | $+64,5$ |
| Soit pour le citrène (composé liquide)..... | $+62,4$ |

Le térébenthène possède donc une constitution essentiellement différente de celle de ses isomères. Son excès d'énergie, aussi bien que celle du triméthylène, se dissipe dans la formation des combinaisons et autres dérivés, c'est-à-dire dans la formation des corps sur lesquels les chimistes ont coutume de s'appuyer pour construire leurs formules actuelles, dites de constitution, soit dans le plan, soit dans l'espace. En raison de cette circonstance, je crois qu'il est permis de regarder le triméthylène et le térébenthène comme répondant à des types tout nouveaux caractérisés par leur mobilité et leurs ressources d'énergie : ce sont des isomères dynamiques.

En tous cas leurs propriétés sont exactement le contraire de celles qui auraient pu être prévues, d'après la théorie des carbures cycliques, appliquée par exemple au triméthylène.

Un carbure cyclique a perdu une partie de sa capacité de saturation ou de combinaison directe, phénomène qui équivaut à la formation d'un composé, c'est-à-dire à un dégagement de chaleur.

Le carbure cyclique possèdera dès lors une chaleur de combus-

tion moindre et une énergie plus faible que celle de son isomère non saturé. Or le triméthylène offre des relations inverses vis-à-vis du propylène.

N° 164. — Sur les substitutions des radicaux alcooliques liés à l'azote et au carbone; par M. BERTHELOT.

Dès l'origine de mes recherches sur la chaleur de formation des composés organiques, j'ai distingué la chaleur de formation des composés étherés et celle des corps homologues qui leur sont isomériques : les premiers étant regardés comme des *composés secondaires*, c'est-à-dire facilement dédoublables et formés avec des dégagements de chaleur, faibles ou nuls, depuis l'alcool générateur et l'autre composant, tandis que les seconds étaient désignés comme des *composés unitaires*, difficiles à dédoubler, et formés avec des dégagements de chaleur plus considérables depuis les mêmes composants et, par conséquent, depuis les éléments : ces lois ont été particulièrement développées dans une *Leçon sur l'isomérisie*, professée en 1863 devant la Société chimique de Paris, et publiée dans ses Recueils (1).

Si nous exprimons par des formules atomiques ces relations, ce qui n'ajoute rien d'essentiel à leur existence ou à leur interprétation générale, nous pouvons dire que, dans les composés unitaires, le méthyle, et plus généralement le radical alcoolique est lié directement au carbone, tandis que, dans les composés étherés, le radical alcoolique est lié avec l'oxygène ou l'azote, etc. D'après ce qui précède, la chaleur de formation des premiers est supérieure en général à celle des seconds, et, par conséquent, la chaleur de combustion des seconds l'emporte sur celle des premiers. Tel est le cas de la méthylaniline, véritable éther de l'aniline, ainsi que la chose est d'ailleurs reconnue d'après sa synthèse par l'alcool méthylique et son dédoublement par l'acide iodhydrique en ammoniac, benzène et formène, tandis que les toluidines régénèrent uniquement du toluène et de l'ammoniac. C'est ce qu'exprime la notation atomique, en disant que le méthyle est lié à l'azote dans la méthylaniline, tandis que le méthyle est lié au carbone (du groupe benzénique) dans la toluidine. Enfin, la benzylamine réalise l'union du méthyle, à la fois avec le carbone et l'azote.

(1) Voir aussi mes *Leçons sur les méthodes de synthèse*, professées au Collège de France en 1864 (p. 250, chez Gauthier-Villars), et *Ann. Chim. Phys.*, 4^e série, t. 6, p. 342 et 355; 1865.

En raison de l'intérêt qui s'attache à ces isomères et à leur définition thermochimique, j'ai prié M. Petit, qui travaillait dans mon laboratoire, en 1888, de mesurer la chaleur de combustion de ces divers alcalis et, par conséquent, leur chaleur de formation depuis les éléments. Ce savant a obtenu (*Ann. Chim. Phys.*, 6^e série, t. 18, p. 149 et suiv.) les valeurs suivantes pour les chaleurs de formation :

| | | |
|-----------------|--|--------------------------------|
| Toluidine para | +9 ^{Cal} ,7 (cristallisée), d'où... | +7 ^{Cal} env. liquide |
| Toluidine ortho | — | ... +3,8 liquide |
| Toluidine méta | — | ... +2,9 liquide |
| Benzylamine | — | ... -9,1 liquide |
| Méthylaniline | — | ... -5,5 liquide |

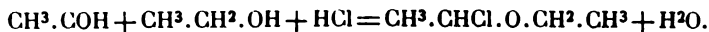
On voit que la chaleur de formation la plus faible de toutes est celle de la méthylaniline, dérivé étheré, et la plus forte celle des toluidines, la benzylamine étant intermédiaire : ce qui est conforme à la loi annoncée d'après la théorie des composés étherés.

Ces relations, signalées il y a bien des années d'une manière générale, n'étaient pas purement théoriques ; car elles ont été précisées dès le début par la comparaison thermique des éthers avec les acides gras isomériques et, plus récemment, dans le cas particulier des alcalis aromatiques, par les expériences de M. Petit. On vient de voir que les expériences sur le nitrométhane en fournissent une nouvelle confirmation.

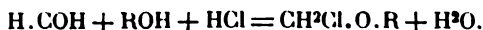
Leur étude a été poursuivie, à partir de 1889, par M. Matignon, qui a succédé à M. Petit dans mon laboratoire ; il a suivi une voie originale pour approfondir un problème déjà soulevé, aussi bien que MM. Stohmann et Langbein, qui développent avec tant de zèle et de succès l'étude thermochimique des combinaisons organiques.

N° 165. — Sur la condensation de l'aldéhyde formique avec les alcools de la série grasse en présence d'acide chlorhydrique ; par M. Camille FAVRE.

En 1858, Wurtz et Frapolli, en faisant réagir l'acide chlorhydrique sur un mélange d'alcool et d'aldéhyde obtinrent de l'oxyde d'éthyle monochloré



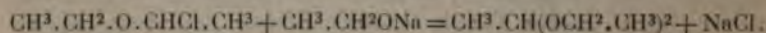
J'ai préparé, en m'appuyant sur cette réaction, toute une série d'éthers monochlorés dérivant de l'aldéhyde formique



La préparation de ces corps se fait de la façon suivante : on fait un mélange d'aldéhyde formique commerciale à 40 0/0 avec un léger excès sur la quantité théorique de l'alcool à étudier. Il est à remarquer que la solution aldéhydique est miscible avec tous les alcools même en C⁴ et C⁵ qui sont relativement peu solubles dans l'eau. Dans ce mélange on fait passer un courant de gaz chlorhydrique, en refroidissant énergiquement, l'échauffement produit étant considérable et pouvant donner lieu à des réactions secondaires. La couche inférieure légèrement colorée en jaune dans le cas de l'alcool méthylque est plus colorée au fur et à mesure que l'on s'élève dans la série; elle est rouge-brun foncé dans le cas de l'amylique. Elle est formée d'un mélange d'eau et d'alcool en excès le tout saturé par l'acide chlorhydrique.

La couche supérieure complètement incolore est formée de l'oxyde chloré pur qu'il suffit de distiller. Ces composés sont d'autant plus instables que la molécule de l'alcool employé est plus basse; ils fument tous au contact de l'air en répandant l'odeur de l'acide chlorhydrique et de l'aldéhyde formique. L'eau pure décompose ces produits à froid en régénérant l'aldéhyde, l'alcool et l'acide; plus la molécule est basse, plus rapide est la décomposition alors que l'oxyde de méthyle chloré se dissout instantanément dans l'eau avec dégagement de chaleur, le dérivé amylique ne se double que lentement à froid; à chaud, la décomposition est instantanée. L'acide chlorhydrique saturé n'a pas d'action à froid.

Wurtz et Frapollin firent réagir sur l'oxyde d'éthyle chloré l'alcoolate de sodium ils obtinrent ainsi l'acétal correspondant d'après l'équation



Cette réaction se produit également à chaud en employant simplement un alcool, pour cela on met dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux le mélange des deux produits et l'on chauffe pendant deux ou trois heures.

L'acide chlorhydrique se dégage, on lave avec une solution de soude pour enlever le peu d'acide resté en dissolution, puis on fractionne. Ce procédé m'a permis d'obtenir quelques composés récemment décrits par MM. Trillat et Cambier (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 41).

Le procédé que j'indique permet en outre d'obtenir des composés mixtes de formule $\text{CH}^3 \begin{smallmatrix} \text{OR} \\ \text{OR} \end{smallmatrix}$, actuellement à l'étude.

Dans toutes ces opérations les rendements sont d'autant meilleurs

et le point d'ébullition d'autant plus net que la molécule est plus élevée.

Voici quelques résultats que j'ai obtenus :

I. ALCOOL MÉTHYLIQUE. — 1° *Oxyde de méthyle chloré* $\text{CH}^3\text{Cl.O.CH}^3$ (obtenu par M. Friedel en traitant l'oxyde de méthyle par le chlore).

Ébull. $50^{\circ},5$, $D_4^{15} = 1,151$, $n_{19} = 0,000$;

2° *Formal diméthylque* (méthylal).

Ébull. $45^{\circ},5$, $D_4^{15} = 0,852$, $n_{19} = 0,000$.

II. ALCOOL ÉTHYLIQUE. — 1° *Oxyde d'éthyle et de méthyle chloré* $\text{CH}^3\text{Cl.O.C}^2\text{H}^5$. — L'isomère de ce corps $\text{CH}^3\text{.O.CHCl.CH}^3$ a été obtenu de la même façon par Rubenkamp au moyen de l'aldéhyde ordinaire et de l'alcool méthylique.

2° *Formal diéthylque* $\text{CH}^3(\text{OC}^2\text{H}^5)^2$. — Le fractionnement suivant, pris dans la série, montre comme la réaction est régulière.

| | |
|--------------|----|
| 70-73° | 45 |
| 73-76 | 35 |
| 76-79 | 10 |
| 79-82 | 6 |

Ébull. 74° , $D_4^{15} = 0,831$, $n_{19} = 1,369$.

III. ALCOOL PROPYLIQUE NORMAL. — 1° *Oxyde de propyle et de méthyle chloré* $\text{CH}^3\text{Cl.O.C}^3\text{H}^7$.

Ébull. $112^{\circ},5$, $D_4^{15} = 0,985$, $n_{19} = 1,409$;

2° *Formal dipropylique* $\text{CH}^3(\text{OC}^3\text{H}^7)^2$.

Ébull. $140^{\circ},5$, $D_4^{15} = 0,827$, $n_{19} = 1,391$.

IV. ALCOOL ISOBUTYLIQUE. — 1° *Oxyde d'isobutyle et de méthyle chloré* $\text{CH}^3\text{Cl.O.C}^4\text{H}^9$.

Ébull. 131° , $D_4^{15} = 0,947$, $n_{19} = 1,410$.

2° *Formal diisobutylique* $\text{CH}^3(\text{OC}^4\text{H}^9)^2$.

Ébull. $164^{\circ},5$, $D_4^{15} = 0,837$, $n_{19} = 1,400$.

V. ALCOOL ISOAMYLIQUE. — 1° *Oxyde d'amyne et de méthyle chloré* $\text{CH}^3\text{Cl.O.C}^5\text{H}^{11}$.

Ébull. 154° , $D_4^{15} = 1,055$, $n_{19} = 1,425$;

2° *Formal diamylique* $\text{CH}_2\text{O}(\text{C}^5\text{H}_{11})_2$.Ébull. $207^{\circ},5$, $D_4^{15} = 0,844$, $n_D^{20} = 1,412$.

Les composés dérivant de l'alcool amylique se forment excessivement bien et distillent dans l'espace d'un demi-degré.

(École de physique et de chimie industrielles,
laboratoire d'études et de recherches.)

N° 166. — Sur une réaction des acides-alcools ;
par **M. A. BERG.**

M. Uffelman a indiqué pour l'acide lactique un réactif formé par une solution très étendue de perchlorure de fer additionnée de phénol de manière à obtenir une coloration améthyste faible. Cette solution vire au jaune brillant sous l'influence de l'acide lactique.

En étudiant de plus près cette réaction, j'ai été amené à constater : 1° qu'elle s'applique d'une façon générale aux acides possédant la fonction alcoolique ; 2° que le phénol ajouté au sel de fer n'entre pour rien dans la coloration et même qu'il gêne plutôt l'apparition de cette dernière.

En effet, une solution faible de perchlorure de fer donne directement, par addition d'une petite quantité d'un de ces acides, une belle coloration jaune ressemblant à celle des solutions titrées d'urane et qui s'obtient avec une quantité d'acide moindre que lorsqu'il y a présence de phénol. Les autres acides ne produisent que des colorations différentes ou très faibles.

On obtient le réactif le plus convenable en mettant dans 100 centimètres cubes d'eau distillée deux gouttes de perchlorure à 45° B et deux gouttes d'acide chlorhydrique à 22° B.

On obtient avec cette solution sensiblement incolore les colorations suivantes :

| ACIDE | Employé en faible quantité. | Employé par excès. |
|-------------------------------------|------------------------------|------------------------|
| | Coloration : | Coloration : |
| Formique..... | Nulle. | Rougeâtre très faible. |
| Acétique..... | A peine sensible. | Rougeâtre. |
| Valérique..... | Nulle. | Sensiblement nulle. |
| Oxallique..... | <i>Idem.</i> | Jaune verdâtre faible. |
| Succinique..... | <i>Idem.</i> | Nulle. |
| Crotonique..... | <i>Idem.</i> | <i>Idem.</i> |
| Méthyl- α -oxybutyrique..... | Jaune rougeâtre très faible. | Jaune rougeâtre. |
| Éthyl- α -oxybutyrique..... | <i>Idem.</i> | <i>Idem.</i> |
| Glycolique..... | Jaune intense. | Jaune intense. |
| Lactique..... | <i>Idem.</i> | <i>Idem.</i> |
| α -oxylsobutyrique..... | <i>Idem.</i> | <i>Idem.</i> |
| Glycérique..... | <i>Idem.</i> | <i>Idem.</i> |
| Gluconique..... | <i>Idem.</i> | <i>Idem.</i> |
| Mallique..... | <i>Idem.</i> | <i>Idem.</i> |
| Tartrique..... | <i>Idem.</i> | <i>Idem.</i> |
| Citrique..... | <i>Idem.</i> | <i>Idem.</i> |
| Mucique..... | <i>Idem.</i> | <i>Idem.</i> |
| Phénylglycolique..... | <i>Idem.</i> | <i>Idem.</i> |

Il est à remarquer que les acides méthyl- et éthyloxybutyrique, dans lesquels l'hydroxyle alcoolique est éthérifié, ne donne plus la réaction des acides-alcools.

Les acides-alcools indiqués dans le tableau précédent ont au moins un hydroxyle en position α par rapport à un groupe COOH. D'après quelques essais sur des acides où l'hydroxyle est en position β (acide hydracrylique et β oxybutyrique), ces acides paraissent donner la même réaction.

**N° 167. — Nitroso-butyrate de méthyle et d'éthyle;
par M. G. LEPERCQ.**

En abandonnant une dizaine de jours de l'éther bromo-propionique avec une solution aqueuse de nitrite de sodium et assez d'alcool pour obtenir un liquide sensiblement homogène, j'ai obtenu une masse considérable de nitroso-propionate d'éthyle (*Bull.*, t. 44, p. 295). Il m'a paru intéressant de rechercher si la réaction était générale et s'appliquait aux éthers de l'acide α -bromo-butyrique.

Le bromo-butyrate de méthyle a été préparé par un procédé semblable à celui que j'ai employé pour l'éther propionique correspondant : chauffer doucement au bain de sable de l'acide butyrique pur avec 2 0/0 de son poids de soufre et le poids double de brome : après décoloration (5 heures environ) ajouter le double de

la quantité théorique d'alcool méthylique et 5 0/0 du tout d'acide sulfurique, bouillir deux heures à reflux, précipiter par l'eau et rectifier à l'aide d'un tube Lebel à quatre boules. Ainsi que l'a signalé M. Genvresse (*Bull.* t. 7, p. 366) l'action est moins régulière que pour l'acide propionique et il s'entraîne davantage de brome; la rectification marche aussi moins bien, la majeure partie passe néanmoins dans les environs de 160°, mais le rendement en éther bromé ne dépasse guère le poids de l'acide butyrique employé.

Le bromo-butyrate de méthyle est alors additionné de quatre fois son poids d'alcool méthylique et d'une solution aqueuse de deux molécules de nitrite de sodium (deux parties d'eau pour une de nitrite). L'éther bromé finit par disparaître; après quinze jours de repos on ajoute de l'eau pour précipiter l'éther non attaqué et on agite avec de l'éther ordinaire. La solution étherée est distillée au bain-marie pour chasser la majeure partie du dissolvant et le résidu est abandonné à l'évaporation spontanée; il reste assez longtemps avant de cristalliser, mais finit par se prendre en masse solide blanche, celle-ci est recristallisée dans l'éther. A l'analyse, elle présente la composition du nitroso-butyrate de méthyle.

| | Trouvé. | Calculé
pour $C^4H^9AzO^2$. |
|---------|---------|---------------------------------|
| C..... | 45.80 | 45.80 |
| H..... | 7.20 | 6.86 |
| Az..... | 10.80 | 10.70 |

c'est une masse blanche légère, brillante, surtout après qu'elle a été fondue; son point de fusion est à 61°. Comme le nitroso-propionate d'éthyle, elle se dissout facilement dans la soude étendue, ce qui tend bien à démontrer l'existence dans sa molécule du groupe (CAzOH); elle se saponifie aisément: dissoute dans la soude alcoolique, puis précipitée par le nitrate d'argent, après avoir été étendue d'eau et saturée par un léger excès d'acide azotique, elle donne un précipité blanc, amorphe, déjà obtenu par M. Wleügel (*Ber.* t. 15, p. 1057) et qui à l'analyse a présenté la composition du nitroso-butyrate d'argent

| | Trouvé. | Calculé. |
|-------------|---------|----------|
| Ag 0/0..... | 48.10 | 48.20 |

Le nitroso-butyrate d'éthyle a été obtenu par un procédé à peu près semblable. L'éther éthyl-bromo-butyrique a été additionné d'une solution aqueuse de nitrite de sodium et de la quantité d'alcool nécessaire pour obtenir un liquide sensiblement homogène et abandonné pendant près de quinze jours; après ce temps le produit est distillé sous pression réduite de manière à éliminer la

majeure partie de l'alcool. On voit alors se séparer un liquide huileux qui a d'abord refusé de cristalliser. On le distille dans le vide, ce qui sépare une quantité assez considérable d'alcool et il reste dans le ballon une huile épaisse qui demeure assez longtemps surfondue. Une goutte abandonnée sur un verre de montre a fini par se prendre en masse et a permis par son addition au produit total d'en déterminer la solidification.

Le corps obtenu, bien essoré a été recristallisé dans un mélange d'eau et d'alcool. Il donne alors à l'analyse des chiffres qui conduisent bien au nitroso-butyrate d'éthyle

| | Trouvé. | Calculé
pour $C^8H^{11}AzO^2$. |
|----------|---------|------------------------------------|
| C. | 49.40 | 49.60 |
| H. | 7.80 | 7.58 |
| Az. | 9.80 | 9.65 |

Le nitroso-butyrate d'éthyle se présente sous la forme d'une masse blanche amorphe, fusible à 51° ; il se laisse facilement saponifier et transformer en un sel d'argent dont l'analyse confirme les résultats précédents

| | Trouvé. | Calculé. |
|--------------|---------|----------|
| Ag O/O. | 48.20 | 48.20 |

j'ai cherché à obtenir les dérivés analogues de l'acide isobutyrique: cet acide s'attaque rapidement par le brome en présence d'une petite quantité de soufre: l'acide bromé est éthérifié en le chauffant avec de l'alcool et 5 O/O d'acide sulfurique, puis on précipite par l'eau et on rectifie: cette dernière opération marche assez mal et il se dégage une grande quantité d'acide bromhydrique; l'éther passe vers 150° , mais le rendement est peu considérable et on obtient en éther moins du poids d'acide isobutyrique employé.

200 grammes de bromo-isobutyrate d'éthyle sont additionnés de 500 grammes d'alcool et de 140 grammes de nitrite de sodium dissous dans 200 grammes d'eau. Le mélange reste séparé en deux couches, mais après un quart d'heure d'ébullition à reflux, il est devenu homogène; on chauffe encore quelque temps, puis on distille la majeure partie de l'alcool; il se sépare alors à la surface du liquide une couche huileuse qu'on enlève par agitation avec de l'éther et qui par évaporation spontanée se prend en belles aiguilles légères et brillantes: à ma grande surprise, je les ai trouvées formées de nitroso-propionate d'éthyle dont elles ont le point de fusion et la composition centésimale.

Je me demande s'il faut attribuer cette formation d'éther nitroso-propionique à l'impureté de l'acide isobutyrique employé, bien

que celui-ci m'ait été procuré par une importante maison d'Allemagne, ou si elle est due à la réaction elle-même du bromo-isobutyrate d'éthyle sur le nitrite de sodium. Je me propose donc de reprendre à ce point de vue cette partie de mon travail.

**N° 168. — Action des nitrites alcalins sur
l' α -bromopropionate d'éthyle ; par M. G. LEPERCQ.**

A plusieurs reprises déjà j'ai signalé la production du nitrosopropionate d'éthyle dans la réaction de l'éther bromopropionique correspondant sur le nitrite de sodium (*Bull. Soc. chim.*, t. 7, p. 371; t. 9, p. 630; t. 11, p. 295). Le mécanisme de la formation de ce composé m'a paru longtemps douteux : on devait s'attendre en effet à l'apparition du dérivé nitré et non à celle du dérivé nitrosé. Je crois aujourd'hui pouvoir affirmer que celui-ci provient de l'action réductrice exercée par l'excès de nitrite de sodium qui, par suite, passe à l'état de nitrate. J'avais, du reste, depuis longtemps remarqué que deux molécules de nitrite de sodium sont nécessaires pour décomposer une molécule d'éther bromé : ce qui s'explique facilement si on admet que la première transforme d'abord le bromopropionate d'éthyle en nitropropionate, qui se réduit ensuite au contact de la seconde. La formation d'une quantité considérable de nitrate alcalin est facile, du reste, à mettre en évidence. On y arrive le plus nettement en remplaçant le nitrite de sodium par celui de potassium : ce qui, d'ailleurs, ne paraît guère avantageux pour la préparation du nitrosopropionate d'éthyle. L'action est, en effet, beaucoup plus lente, probablement à cause de la solubilité moindre de l'éther bromé dans la dissolution hydroalcoolique de nitrite.

J'ai abandonné quinze jours un mélange de 85 grammes de nitrite de potassium dissous dans le double de son poids d'eau et de 90 grammes de bromopropionate d'éthyle étendu de 360 grammes d'alcool ; la séparation du liquide en deux couches a subsisté presque jusqu'à la fin : le produit est alors versé dans une cuvette photographique et abandonné jusqu'à dessiccation ; la masse est épuisée à l'éther pour en retirer le nitrosopropionate d'éthyle (33 gr.) et, après lavage avec un peu d'eau, cristallisée plusieurs fois dans de l'alcool à 40°.

J'ai fini par obtenir un sel entièrement débarrassé de bromure de potassium et qui, à l'analyse, s'est trouvé être de l'azotate de potassium parfaitement pur.

Quand on chauffe au bain-marie et à reflux le bromopropionate

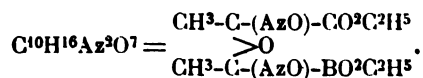
d'éthyle additionné de son poids d'alcool absolu avec du nitrite de sodium, il se dégage des torrents de gaz et le liquide jaunit puis devient rouge. En le versant dans l'eau, on voit se précipiter une huile rougeâtre, tandis que le liquide aqueux se colore en jaune : c'est de celui-ci que j'ai d'abord retiré, par évaporation spontanée, le nitrosopropionate d'éthyle.

La nature du liquide huileux m'a paru longtemps douteuse; sa purification est difficile, puisqu'il ne peut être ni distillé, ni solidifié; il est souillé d'éther bromé et de nitrosopropionate d'éthyle : ce dernier s'enlève aisément par agitation avec de la soude au vingtième; l'élimination de l'éther bromé présente, au contraire de grandes difficultés. J'y suis arrivé pourtant en distillant à plusieurs reprises le produit avec de l'eau, tant que celle-ci passe laiteuse. L'éther bromé s'entraîne, en effet, dans ces conditions, et il reste dans le ballon un liquide jaunâtre qui ne renferme plus que des traces de brome. Le procédé est, du reste, peu avantageux et une forte partie du produit est détruite.

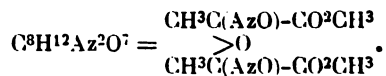
L'huile jaunâtre, un peu plus dense que l'eau, ainsi obtenue a donné à l'analyse les résultats suivants :

| | Trouvé. | Calculé
pour $C^{10}H^{16}Az^2O^7$. |
|----------|---------|---|
| C. | 44.00 | 43.50 |
| H. | 6.20 | 5.80 |
| Az. | 10.20 | 10.10 |

L'analyse du produit conduit donc à la formule $C^{10}H^{16}Az^2O^7$, ce qui permet de le considérer comme le dinitroso-dilactate d'éthyle.



L'impossibilité de le distiller ou de le faire cristalliser peut, il est vrai, laisser quelque doute; mais en traitant par le nitrite de sodium le bromopropionate de méthyle (*Bull.*, t. 11, p. 298), j'ai obtenu un corps nettement cristallisé, de formule $C^8H^{12}Az^2O^7$, que je considère comme le dinitroso-dilactate de méthyle.



L'analogie absolue entre les réactions du bromopropionate d'éthyle et du bromopropionate de méthyle sur le nitrite de sodium permet donc de penser qu'il n'y a pas là une simple coïncidence et que les produits obtenus doivent être comparables; il y a du reste entre

eux similitude complète de propriétés : comme le produit méthylé, l'huile jaunâtre s'attaque facilement par l'eau de baryte, avec dégagement de vapeurs ammoniacales et dépôt de carbonate de baryte : la solution obtenue présente des propriétés réductrices intenses qui indiquent la présence d'hydroxylamine : réduction des sels d'or, d'argent, de mercure, du permanganate de potasse, du mélange de perchlorure de fer et de ferriocyanure de potassium : évaporée à sec après élimination de l'excès de baryte par un courant d'acide carbonique, elle laisse un sel qui a les réactions et la composition de l'acétate de baryte.

| | Trouvé. | Calculé
pour $(\text{CH}^2\text{CO})^2\text{Ba}$. |
|--------------|---------|---|
| Ba O/O | 53.40 | 53.70 |

Il me semble donc qu'il ne peut y avoir de doute sur sa nature et sur la formule que j'ai adoptée.

**N° 169. — Action du brome sur les éthers-oxydes
en présence du soufre ; par M. GENVRESSE.**

J'ai montré (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 7, p. 364), que, si l'on fait réagir le brome sur les acides de la série grasse en présence du soufre, on obtient les acides gras bromés. Depuis, en suivant la même marche, M. Thomas a préparé l'acide succinique mono-bromé.

Je me suis demandé ce qui se passerait, si l'on opérait de même avec les éthers oxydes, par exemple avec l'oxyde d'éthyle et l'oxyde d'isoamyle.

Action du brome sur l'oxyde d'éthyle en présence du soufre. — J'ai versé dans un ballon 250 grammes d'éther lavé avec soin, séché sur le chlorure de calcium et laissé ensuite pendant quelques jours sur le sodium ; j'y ai ajouté 15 grammes de soufre, et peu à peu à l'aide d'un entonnoir à brome 620 grammes de brome ; au ballon était adapté un réfrigérant ascendant. L'éther s'est échauffé jusqu'à l'ébullition, grâce à la chaleur dégagée par la combinaison du brome avec le soufre, pendant toute l'opération qui a duré deux jours, j'ai maintenu le liquide du ballon en ébullition. Il ne s'est point dégagé d'acide bromhydrique, tant que tout le brome n'a pas été ajouté, quel que fût le temps que je misse à son introduction. L'acide bromhydrique qui se dégageait était recueilli dans un vase taré à l'avance ; des vapeurs d'un liquide que j'ai reconnu depuis être du bromure d'éthyle étaient en même temps entraînées. J'ai recueilli de cette manière 115 grammes d'acide bromhydrique.

Lorsque l'opération a été terminée, c'est-à-dire lorsque le dégagement d'acide bromhydrique n'a plus été sensible, j'ai filtré et distillé; j'ai d'abord obtenu du bromure d'éthyle que j'ai reconnu à sa densité plus grande que celle de l'eau et à son point d'ébullition qui est de 38°, environ 500 grammes; ensuite le thermomètre s'est élevé brusquement jusqu'à vers 125°, il a distillé un liquide qui s'est bientôt partagé en deux couches dont l'une était une dissolution saturée d'acide bromhydrique. Je les ai séparées; la seconde soumise à la redistillation a passé vers 136° en se décomposant un peu.

Ce liquide est de l'aldéhyde bibromée, obtenue déjà par M. Hagemann (*Ber. t. 3, p. 758*), en faisant réagir le brome sur l'aldéhyde. En effet, traitée par l'azotate d'argent ammoniacal, elle donne le miroir d'argent sur la face interne d'un tube à essai; elle se combine à l'ammoniaque et elle colore en rouge une solution de fuchsine décolorée par l'acide sulfureux; si l'on y ajoute une petite quantité d'eau, cette dernière se dissout et au bout de quelque temps on voit apparaître de beaux cristaux blancs qui sont le résultat de la combinaison d'une molécule d'aldéhyde bromée avec une molécule d'eau; ces cristaux avaient déjà été vus par M. Pinner (*Ann. de Liebig, t. 173, p. 67*), mais leur point de fusion qui est de 63° n'avait pas été donné et leur analyse faite complètement.

Dosage du brome.

| | I. | II. |
|--------------|---------------------|---------------------|
| Matière..... | 0,307 ^{gr} | 0,281 ^{gr} |
| AgBr..... | 0,521 | 0,478 |

Combustions.

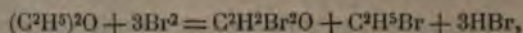
| | I. | II. |
|-----------------------|----------------------|----------------------|
| Matière..... | 0,2654 ^{gr} | 0,2765 ^{gr} |
| H ² O..... | 0,0525 | 0,052 |
| CO ² | 0,109 | 0,117 |

ou en centièmes :

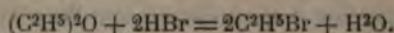
| | Trouvé. | | Calculé
pour C ² H ² Br ² O + H ² O |
|---------|---------|-------|--|
| | I. | II. | |
| Br..... | 72.20 | 72.38 | 72.70 |
| H..... | 1.90 | 2.08 | 1.81 |
| C..... | 11.20 | 11.10 | 10.90 |

Voici comment on pourrait expliquer la réaction : le brome réagissant sur l'éther donnerait d'abord de l'aldéhyde bibromée, du

bromure d'éthyle et de l'acide bromhydrique conformément à l'équation :



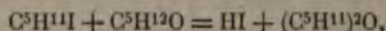
et l'acide bromhydrique en présence de l'éther produirait du bromure d'éthyle et de l'eau :



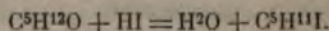
J'ai en effet trouvé de l'eau comme je l'ai déjà dit.

L'aldéhyde bibromée combinée à une molécule d'eau se décompose dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique ; elle se décompose également à la lumière en mettant du brome en liberté ; les cristaux ont une tension de vapeur considérable et piquent fortement les yeux ; ils sont peu solubles dans l'eau, très soluble dans l'alcool et surtout dans l'éther.

Action du brome sur l'oxyde d'isoamyle en présence du soufre.
— J'ai préparé l'oxyde d'isoamyle par la méthode de M. Friedel qui a été publiée (*Bull. Soc. chim.*, t. 13, p. 2). Je crois devoir insister sur ce mode de préparation parce que ni le dictionnaire de Wurtz, ni ses suppléments, ni le traité de Beilstein n'en font mention, et qu'il donne d'excellents rendements. On chauffe en tubes scellés à 200° de l'iodure d'amyle avec de l'alcool amylique ; un dixième d'iodure pour une partie d'alcool ; il se forme de l'oxyde d'amyle conformément à l'équation :



et l'acide iodhydrique réagissant sur l'alcool amylique redonne de l'iodure d'amyle :



L'oxyde d'amyle se sépare très bien de l'iodure d'amyle.

Les préparations par les autres procédés connus jusqu'à présent sont loin de donner d'aussi bons résultats.

J'ai traité cet oxyde d'amyle par le soufre et le brome en suivant identiquement la même marche que pour l'éther ordinaire ; la réaction commence immédiatement avant que tout le brome ne soit ajouté ; j'ai opéré sur 240 grammes d'oxyde d'isoamyle, 15 grammes de soufre et 260 grammes de brome et j'ai chauffé tant qu'il y a eu un dégagement sensible d'acide bromhydrique ; l'opération va plus vite qu'avec l'éther ordinaire.

J'ai alors distillé et j'ai d'abord obtenu du bromure d'isoamyle que j'ai caractérisé par son point d'ébullition qui est de 120°, et

ensuite un liquide bouillant à 105° sous une pression de 25 millimètres.

Ce dernier corps réduit l'azotate d'argent ammoniacal et sa composition est celle de l'aldéhyde isovalérique monobromée.

Dosage du brome.

| | |
|--------------|---------------------|
| Matière..... | 0,192 ^{gr} |
| AgBr..... | 0,220 |

ou en centièmes :

| | Trouvé. | Calculé
pour C ⁸ H ⁸ BrO. |
|---------|---------|--|
| Br..... | 48.70 | 48.55 |

Ce composé est identique à celui que M. Etard a obtenu (*C. R.*, t. 114, p. 755) en faisant réagir le brome sur l'alcool amylique. Il se décompose partiellement à l'ébullition, même dans le vide; il devient brun avec le temps. Je n'ai pu l'obtenir cristallisé, ni le combiner à l'eau pour en obtenir une combinaison cristallisée.

Les réactions précédentes s'expliquent de la même manière qu'avec l'éther ordinaire, et le produit principal de la réaction est encore du bromure d'amyloxy; dans l'opération précédente j'ai obtenu environ 300 grammes de ce dernier produit.

En résumé en faisant réagir le brome sur les éthers oxydes en présence du soufre on obtient des bromures alcooliques et des aldéhydes bromées.

(Travail fait au laboratoire de M. Friedel.)

N° 170. — Notes diverses; par M. E. NAEGELI.

Sur la benzoylanilide. — Pour la préparation de ce corps, Beilstein (1) indique deux procédés :

1° L'action du chlorure de benzoyle sur l'aniline ;

2° L'action d'une molécule d'acide benzoïque sur une molécule d'aniline.

Chlorure de benzoyle et aniline. — Cette réaction a donné de bons résultats, en opérant de la façon suivante :

14 grammes (0,1 mol.) de chlorure de benzoyle sont ajoutés goutte à goutte à 93 grammes d'aniline (1 mol.), en agitant bien; la température est maintenue entre 30-40°; ensuite on chauffe une demi-heure à 60-70° en agitant souvent. Les produits de la réaction, la benzoylanilide et le chlorhydrate d'aniline, restent en solution

(1) BEILSTEIN, *Handbuch der organischen Chemie*, 2^e Auflage, p. 741.

dans l'excès d'aniline. On verse lentement dans 800 centimètres cubes d'eau acidulée de 95 grammes d'acide chlorhydrique à 21° B. (0,8 mol. + 10 0/0). La température est maintenue au-dessous de 30°; la benzoylanilide précipitée est filtrée et lavée avec de l'eau renfermant quelques gouttes d'acide chlorhydrique jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de réaction d'aniline, ensuite avec de l'eau jusqu'à ce que la réaction acide soit disparue.

Ainsi préparée, la benzoylanilide sèche se présente en une poudre presque blanche, de point de fusion 158-159°. Le rendement est théorique. L'excès d'aniline peut facilement être récupéré par distillation.

Gerhardt (1) qui, le premier, a décrit cette réaction, mentionne la formation d'un corps rouge, et il indique que la benzoylanilide obtenue est de couleur brune et impure, qu'il faut la purifier, soit par recristallisation, soit par distillation. Ces deux inconvénients sont évités par le procédé décrit ci-dessus.

Acide benzoïque et aniline. — En chauffant à 230-250° des poids équivalents de ces deux corps dans un ballon avec réfrigérant à reflux pendant trente heures, un rendement de 70-75 0/0 n'a pu être dépassé. C'est conforme à une indication de Hubner (2), qui a décrit ce procédé. Ce chimiste dit qu'il est bon d'enlever de temps à autre l'eau formée dans la réaction. En apportant une légère modification au procédé connu, on peut arriver à 90-92 0/0 du rendement théorique.

Dans une cornue, placée dans un bain d'air, on introduit de l'acide benzoïque (1 mol.) qu'on fait fondre; l'acide sublimé dans le haut et dans le col de la cornue est fondu et chassé au fond de celle-ci; on fait refroidir et on ajoute de l'aniline (1 mol.), ou bien, sans refroidir, on ajoute de l'aniline chauffée à 110-115°. En prenant cette précaution, on évite une perte d'acide benzoïque qui arrive toujours, si on chauffe directement l'acide benzoïque cristallisé et l'aniline, par suite de la sublimation mentionnée. La température, mesurée dans le liquide, est portée de deux heures en deux heures aux degrés suivants : 180-185°, 190-195°, 200-205°, 210-215°, 220-225°.

Il distille de l'eau et de l'aniline, reçues dans une éprouvette graduée. Après avoir laissé refroidir au-dessous de 170°, on ajoute dans la cornue une quantité d'aniline équivalente à celle qui a distillé. La température est maintenue une heure à chacun des degrés

(1) GERHARDT, *Traité de chimie organique*, t. 3, p. 181.

(2) HUBNER, *Annalen der Chemie*, t. 208, p. 291.

indiqués plus haut. Cette opération est répétée encore une fois. La quantité d'aniline qu'il faut ajouter varie suivant le poids des deux corps mis en présence. Pour 61 grammes (0,5 mol.) à 122 grammes (1 mol.) d'acide benzoïque, 8-12 0/0 de l'aniline employée au début suffisent, tandis que 24^{sr},4 (0,2 mol.) à 48^{sr},8 (0,4 mol.) exigent jusqu'à 20 0/0, sans qu'il soit possible dans ce dernier cas de dépasser un rendement de 80-85 0/0.

Le produit de la réaction est versé dans une capsule, et, après solidification, pulvérisé; il faut laisser refroidir pendant douze heures au moins pour avoir une masse entièrement dure, se détachant bien de la capsule et donnant facilement une poudre fine; celle-ci est lavée à froid plusieurs fois avec une solution étendue de carbonate de soude, de l'eau, de l'acide chlorhydrique étendu et encore de l'eau, comme c'est indiqué par Hubner.

Ainsi préparée, la benzoylanilide se présente en poudre grise violacée, de point de fusion 161-162°; recristallisée dans l'alcool, le point de fusion reste le même. La coloration est due à une matière colorante de la série des bleus d'aniline; les solutions alcooliques montrent une forte fluorescence brune violette. Il est assez difficile d'enlever cette impureté. Le meilleur moyen est la sublimation.

A ma connaissance, cette propriété n'a été mentionnée dans aucun des travaux (1) publiés sur ce corps. La benzoylanilide se sublime très bien en cristaux plats, réunis en faisceaux. Le corps sublimé fond à 161°. Les différents auteurs donnent des points de fusion variant de 158 à 163°. Comme je l'ai indiqué plus haut, la benzoylanilide préparée au moyen du chlorure de benzyle fondait à 158-159°, tandis que celle préparée avec l'acide benzoïque fondait à 161-162°. Cette observation est conforme aux indications des différents chimistes. Le point de fusion du produit sublimé doit être le plus exact; après trois sublimations, il a été trouvé égal à 160° (non corr.).

Sur le benzénylamidothiophénol. — Ce corps de formule $C^6H^5C \begin{smallmatrix} \diagup Az \\ \diagdown S \end{smallmatrix} > C^6H^5$ a été préparé et décrit par A. W. Hofmann (2); cet auteur mentionne un dérivé mononitré et le dérivé monoamidé correspondant; mais, comme il ajoute, la constitution de ces corps n'a pas été déterminée. A ma connaissance, cette étude n'a pas été

(1) GERHARDT, *loc. cit.* — PIESCHEL, *Annalen der Chemie*, t. 175, p. 310. — WALLACH, *Ibid*, t. 184, p. 80. — HUBNER, *Ibid*, t. 208, p. 291. — FRANKLAND, *Journal of the chemical Society*, t. 37, p. 745.

(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. 12, p. 2360; t. 13, p. 1236.

reprise. Depuis, l'homologue supérieur, le p.-amidobenzénylamidothioltoluène ou déhydrothioltoluène $\text{AzH}^2.\text{C}^6\text{H}^4.\text{C}\begin{smallmatrix} \text{Az} \\ \text{S} \end{smallmatrix} > \text{C}^6\text{H}^4.\text{CH}^3$ a été l'objet de plusieurs recherches. En effet, suivant les publications de P. Jacobsen (1), Gattermann (2), Pfitzinger et Gattermann (3), cette amine est la substance mère du groupe de matières colorantes dites « primulines ».

Pour préparer le benzénylamidothiophénol, en suivant les indications de Hofmann, on chauffe 3 parties de benzoylanilide avec 1 partie de soufre pendant deux heures à faible ébullition et pendant quatre heures à forte ébullition; ensuite on distille. Le produit qui se déposait pendant l'ébullition dans le col de la cornue et les premières gouttes sont reçus à part. On recueille ainsi de 5 à 10 0/0 de benzoylanilide non attaquée. La distillation est difficile et lente, le point d'ébullition étant au-dessus de 360° ; en outre, la masse dans la cornue est mousseuse, et il faut beaucoup de précautions pour chasser le produit sans entraîner des impuretés goudronneuses. Le col de la cornue se recouvre de longs cristaux soyeux qu'il faut refondre continuellement, afin que l'ouverture ne se bouche pas. On retire de 50 à 55 0/0 en produit brut, de couleur jaune et d'aspect cristallin; dans la cornue, il ne reste que des résidus goudronneux. Après refroidissement, le produit de la distillation est pulvérisé; comme pour la benzoylanilide, il faut aussi attendre douze heures pour avoir une masse bien dure et donnant facilement une poudre fine; celle-ci est traitée à chaud avec 6 parties d'acide chlorhydrique à 21°B. et la solution filtrée sur toile. Il reste comme résidu un peu d'une matière jaune résineuse. La liqueur filtrée tombe dans 60 parties d'eau qu'on agite bien. Le benzénylamidothiophénol se précipite en flocons presque blancs; ils sont filtrés et lavés jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de réaction acide. Les eaux-mères, rendues alcalines par le carbonate de sodium, déposent, au bout de vingt-quatre heures, 1-2 0/0 de matière. Ainsi préparé, le benzénylamidothiophénol séché se présente en poudre presque blanche fondant à $112-113^\circ$; recristallisé dans l'alcool à 60-70 0/0, il forme de belles aiguilles fondant à 113° . Ce chiffre étant inférieur à celui de Hofmann, qui donne 115° , la purification par sublimation a été essayée; cette propriété est très prononcée pour ce corps. Il se sublime en belles aiguilles soyeuses, réunies d'une façon caractéristique; sur une aiguille forte et légèrement

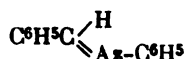
(1) *Ibid.*, t. 22, p. 330.

(2) *Ibid.*, t. 22, p. 424.

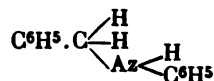
(3) *Ibid.*, t. 22, p. 1067.

courbée vers une des extrémités se disposent plusieurs aiguilles plus fines, parallèles les unes aux autres et à la partie droite du premier cristal, et uniquement dans la partie concave. Le point de fusion du produit bisublimé a été trouvé de 113° (non corr.).

Le rendement est de 45-50 0/0 ; ce chiffre étant peu satisfaisant, une série d'essais est actuellement commencée tant pour modifier le procédé de Hofmann que pour examiner la valeur de deux brevets (1) ayant rapport à la préparation de ce corps. L'un d'eux indique de chauffer 1 molécule de benzylidènaniline



avec 2 atomes de soufre ; l'autre dit de chauffer le benzylanilide



avec 3 atomes de soufre. Ces essais n'ont pas encore abouti à des résultats concluants.

Mononitro benzénylamidothiophénol. — Hofmann mentionne ce dérivé mononitré, obtenu par l'action d'un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique sur le benzénylamidothiophénol. Il a été trouvé plus avantageux de procéder comme suit :

21^{gr},4 (0,1 mol.) de benzénylamidothiophénol, finement pulvérisés sont dissous dans 105 grammes d'acide sulfurique à 65,2-65,4 B. en chauffant à 65-70° ; ensuite en agitant bien, on ajoute goutte à goutte 15 grammes (0,1 mol. + 20 0/0) d'acide nitrique à 36° B. dilué de 20 grammes d'acide sulfurique concentré ; la température est maintenue entre 70-75° ; il faut vingt à trente minutes pour cette addition d'acide ; on chauffe ensuite une heure à 90-95°, en agitant souvent. Après refroidissement la solution est versée goutte à goutte dans 1,600 centimètres cubes d'eau qu'on agite bien ; la température est maintenue au-dessous de 30°. Le ballon est rincé avec de l'acide sulfurique concentré. Le corps nitré se précipite en flocons jaunes, qu'on filtre et qu'on lave jusqu'à ce qu'il n'y a plus de réaction acide. Au bout de vingt-quatre heures, les eaux-mères déposent une petite quantité d'une matière rouge ; actuellement ce produit est en trop faible quantité pour le caractériser exactement, mais il renferme des groupes nitros ; par la réduction, on obtient un

(1) FRIEDLAENDER, *Fortschritte der Theerfarbenfabrikation*, 1887-1890, p. 301-302

corps amidé, reconnaissable aux réactions colorées de son dérivé diazoïque. C'est peut-être un dérivé dinitré, ou un des autres dérivés mononitrés, dont la théorie prévoit sept isomères. L'étude de ceux-ci a été commencée pour faciliter les recherches sur les dérivés dinitrés, décrits dans deux brevets (1). A cet effet, le benzénylamidothio-m.-nitrophénol a déjà été préparé, en chauffant de la benzoyl-m.-nitranilide avec du soufre.

Le rendement en dérivé mononitré est à peu près théorique; le produit brut séché est une poudre de couleur jaune sale; il faut deux cristallisations pour enlever une petite impureté et pour obtenir des petits cristaux jaunes du point de fusion 188°, indiqué par Hofmann. Le corps est insoluble dans la ligroïne (100-110°), difficilement soluble dans l'alcool à 90 0/0 et 95 0/0, assez facilement soluble dans le benzène, le toluène, facilement soluble dans le chloroforme, duquel il cristallise en aiguilles bien définies. Un mélange de toluène et de ligroïne, saturé à chaud, dépose, en refroidissant, de petites aiguilles, réunies en houpes.

Pour déterminer la position occupée par le groupe nitro, on a employé la fusion à la potasse caustique, comme c'est indiqué pour cette classe de corps par différents auteurs. 2^{gr},6 du dérivé nitré, 5 grammes de potasse caustique et 10 centimètres cubes d'eau sont fondus dans un petit creuset; on chauffe dans un bain d'air de 200-210° jusqu'à ce que la masse commence à sécher, en agitant continuellement; un échantillon se dissout alors presque complètement dans l'eau. On dissout tout le produit de la fusion et on filtre; la solution de couleur brune foncée est rendue acide par l'acide chlorhydrique; immédiatement des flocons bruns foncés sont précipités; on filtre. Les eaux additionnées de quelques gouttes d'une solution de nitrite de sodium montrent des réactions colorées avec les phénols, preuve de la présence d'un groupe amidé. Le précipité est facilement soluble dans le carbonate de sodium et reprécipité par les acides; il est très peu soluble dans les dissolvants usuels; l'acide chlorhydrique et le zinc ne l'attaquent pas, mais l'acide chlorhydrique et l'étain donnent naissance à un corps amidé, reconnaissable aux réactions colorées de son dérivé diazoïque. Cette façon de se comporter envers les réducteurs est conforme aux indications données par Beilstein sur l'acide p.-nitrobenzoïque. Pour purifier le corps, il a été dissous dans le carbonate de sodium et reprécipité seulement en partie. Ainsi, on obtient des flocons bruns, qui, séchés, fondent à 234-236°. L'acide p.-nitrobenzoïque fond à 238°.

(1) FRIEDLAENDER, *loc. cit.*, p. 303-305

tandis que l'acide orthonitrobenzoïque fond à 147° et l'acide métanitrobenzoïque à 140-141°. Par conséquent, le groupe nitro est en para par rapport au carbone benzylique.

Les résultats de cette fusion sont peu satisfaisants, le rendement en acide p.-nitrobenzoïque est mauvais; la présence du groupe nitro est cause de réactions secondaires, qui détruisent une grande partie de la matière, mise en action, en formant des produits noirs, charbonneux.

Sur l'éthylate de benzène-azo-phénol.



— Du benzène-azo-phénol, Beilstein (1) indique un dérivé méthylé et un dérivé acétylé; à ma connaissance, l'éther éthylique n'est pas encore décrit.

19^{gr},8 (0,1 mol.) de benzène-azo-phénol sont dissous dans 200 centimètres cubes d'alcool à 95 0/0 et mélangés à une solution d'alcoolate de sodium, préparée en ajoutant peu à peu 2^{gr},3 (0,1 mol.) de sodium métallique à 23 centimètres cubes d'alcool à 95 0/0, opération faite dans un ballon avec réfrigérant à reflux. Après avoir fait bouillir trente à quarante minutes, on ajoute 17^{gr},2 (0,1 mol. + 10 0/0) d'iodure d'éthyle et on continue l'ébullition pendant six heures. Alors, on dilue dans 50 centimètres cubes d'eau et on distille l'alcool. Il se dépose dans le ballon une masse de petits cristaux orangés, c'est l'éthylate presque pur. On filtre et on lave à l'eau, dans laquelle l'éther est insoluble. Le rendement est à peu près théorique. Après une recristallisation dans l'alcool à 60-70 0/0, le dosage d'azote a donné les résultats suivants :

0^{gr},2413 de matière employée : 26^{cc},6 d'azote à 22° et 756 millimètres.

| Calculé | Trouvé. |
|---|---------|
| pour C ¹⁴ H ¹⁴ Az ² O. | |
| 12.38 | 12.41 |

L'éthylate de benzène-azo-phénol fond à 85° et distille sans décomposition à 325-326°; il cristallise très facilement. En laissant refroidir lentement une solution saturée dans l'alcool à 60-70 0/0, on obtient facilement de belles aiguilles de un à deux centimètres de longueur. Les cristaux sont de couleur orangée, à reflet violacé; pulvérisés, ils présentent une poudre rouge-orangée.

Ces études ont été effectuées au laboratoire de M. le Professeur

(1) BEILSTEIN, *loc. cit.*, p. 1168.

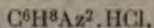
Schutzenberger, au Collège de France; qu'il me soit permis à cette occasion de remercier ce savant de l'intérêt qu'il m'a toujours témoigné et de lui exprimer ma sincère reconnaissance d'avoir bien voulu m'accorder une place dans son laboratoire.

N° 171. — Recherches sur la phénylhydrazine. Action de l'oxygène et action de l'eau; formation des sels; par M. BERTHELOT.

I. — ACTION DE L'OXYGÈNE LIBRE.

La phénylhydrazine exposée au contact de l'air ne tarde pas à jaunir et à s'altérer. Cette altération est plus manifeste encore lorsqu'on opère sur les dissolutions de la phénylhydrazine dans l'eau pure ou dans les acides. Ces dissolutions brunissent et déposent une matière insoluble. Mais cette altération n'a pas lieu lorsqu'on opère dans une atmosphère absolument exempte d'oxygène ou de gaz oxydant.

J'ai étudié de plus près cette oxydation, en opérant en présence d'un volume d'oxygène exactement mesuré, soit à froid, soit à 100°; dans ce dernier cas, en ballons scellés. L'hydrazine était pesée exactement et employée soit pure et anhydre, soit dissoute dans une proportion équivalente d'acide chlorhydrique étendu, c'est-à-dire à l'état de chlorhydrate :

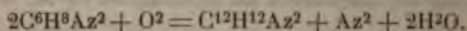


tantôt pur, tantôt mélangé avec son équivalent d'acétate de sodium qu'on a coutume d'employer.

C'est dans ce dernier cas que l'action est la plus nette. Lorsqu'elle est poussée jusqu'à son terme, à 100°, ce qui exige une douzaine d'heures, elle donne lieu à l'absorption d'un atome d'oxygène et à un dégagement d'un atome d'azote, de telle sorte que le volume gazeux ne change pas.

Les mêmes rapports de volumes s'observent pendant toute la durée de l'expérience.

Dans ces conditions, il se sépare des liqueurs un composé huileux, incristallisable, qui répond aux propriétés de la diphenylhydrazine $\text{C}^{12}\text{H}^{12}\text{Az}^2$; toutefois, l'analyse n'en a pas été faite. Sa formation explique bien la réaction observée :



La phénylhydrazine pure et anhydre renfermée dans un ballon

scellé avec de l'oxygène et chauffée à 100° se décompose d'une manière un peu différente. Elle a absorbé, dans les mêmes conditions, une dose d'oxygène voisine d'un atome; mais elle a dégagé un volume d'azote qui surpassait de près de moitié celui de l'oxygène. Elle se rapproche donc, par là, d'une élimination totale, probablement par suite de la formation de produits de plus en plus condensés, produits résineux, insolubles dans l'eau et incristallisables.

II. — ACTION DE L'EAU. HYDRATE DE PHÉNYLHYDRAZINE.

La phénylhydrazine pure attire l'humidité de l'air et quelques gouttes placées au fond d'un verre cristallisent au bout de quelques heures en beaux cristaux lamelleux, pourvu que la température ambiante soit inférieure à 22°. On les obtient également si l'on sature d'eau la phénylhydrazine, en y ajoutant, par exemple, un peu plus de la moitié de son volume d'eau et en abandonnant la liqueur dans une assiette à l'évaporation spontanée; le tout se change en magnifiques cristaux brillants et incolores au moment de leur apparition, mais qui ne tardent pas à jaunir sur les bords, puis à prendre une teinte orangée par suite de leur oxydation lente. Cependant la masse principale subsiste pendant plusieurs semaines.

Ces cristaux fondent à +24°,1. Ils paraissent avoir été confondus jusqu'ici avec la phénylhydrazine anhydre, à laquelle on attribue, dans les Traités, un point de fusion de 23°. En réalité, elle fond à +17°,5.

On obtient du premier coup l'hydrate de phénylhydrazine en ajoutant à 10 centimètres cubes de la base anhydre 0°,9 d'eau; l'eau s'y dissout d'abord, puis le mélange se prend en une masse cristalline, qui durcit rapidement.

L'analyse élémentaire de l'hydrate purifié a conduit à la formule :



J'ai trouvé :

| | |
|---|--------------|
| Chaleur de fusion moléculaire de la phénylhydrazine $C^6H^5Az^2$. | Cal
+2,65 |
| Chaleur de combinaison de l'eau et de la phénylhydrazine
$2C^6H^5Az^2 + H^2O$, les composants liquides..... | +8,41 |
| Chaleur de combinaison de l'eau liquide et de la phénylhydrazine cristallisée..... | +3,12 |
| Chaleur de combinaison de l'eau et des deux composants cristallisés, environ..... | +1,55 |

Ces nombres ont été contrôlés en vérifiant que la dissolution de

Acétate :

| | |
|--|-----------------------|
| $C^2H^3O^2$ (1 éq. = 8 lit.) + $C^6H^8Az^2$ liq. à 21°, 7..... | + 5,42 ^{Cal} |
| alcali dissous | + 5,13 |
| $2C^2H^3O^5$ (1 éq. = 8 lit.) + $C^6H^8Az^2$ liq..... | + 6,68 |
| alcali dissous..... | + 6,39 |

Le sel acide dégage plus de chaleur que le sel neutre, sans doute parce que l'acétate est dissocié par l'eau.

Un excès d'alcali accroît les nombres obtenus pour les sels neutres, dans une proportion sensible.

Carbonate. — La phénylhydrazine n'attire pas l'acide carbonique de l'air, même en présence de l'eau. Son chlorhydrate, mélangé avec une dissolution de carbonate de sodium, ne donne lieu d'abord à aucun dégagement gazeux, mais il se forme quelques bulles au bout d'un certain temps. Au contraire, le mélange du chlorhydrate avec le bicarbonate de sodium dissous, produit une vive effervescence. Pour mesurer la réaction, il faut opérer en présence d'un volume d'eau capable de dissoudre la totalité du gaz carbonique.

(1) $C^6H^8Az^2HCl$ [1 éq. + CO^2KH (1 mol. = 4 lit.)] à 22°, 4.... — 2^{Cal}, 63

En admettant une double décomposition totale, on en déduit

| | |
|---|----------------------|
| $C^6H^8Az^2$ dissous + CO^2 dissous..... | + 3,1 ^{Cal} |
| (2) $C^6H^8O^2, HCl$ (1 éq. = 10 lit.) + $1/2 CO^2Na^2$ (1 mol. = 4 lit.) à 21°, 8. | — 2,28 |

On en déduit, en admettant de même une réaction totale, comme il arrive en fait pour les sels ammoniacaux,

| | |
|---|------------------------|
| $2C^6H^8Az^2$ dissous + CO^2 dissous..... | + 4 ^{Cal} , 8 |
|---|------------------------|

Ces nombres s'appliquent à des corps dissociés.

Entre la chaleur de formation du sulfate et celle du chlorure la différence

$$9,40 - 8,19 = + 1,21$$

est de l'ordre de grandeur de celles qui caractérisent les sels alcalins stables; mais la différence entre l'acétate et le chlorure (+ 3,0) est notablement plus forte, ce qui répond à l'état dissocié du premier sel. L'écart croît surtout lorsqu'on passe aux carbonates (5,1 pour le bicarbonate; 5,8 pour le carbonate ordinaire), conformément à ce qui arrive pour l'ammoniaque (1) et pour les oxydes métalliques (2),

(1) *Ann. Chim. Phys.*, 4^e série, t. 29, p. 477-481.

(2) *Ann. Chim. Phys.*, 6^e série, t. 4, p. 168.

comparés aux oxydes des métaux alcalins. Lorsqu'on mélange la dissolution du chlorhydrate ou du sulfate de phénylhydrazine avec celle de l'acétate de sodium, il se produit une absorption de chaleur très notable et cette absorption est beaucoup plus marquée encore avec les carbonates alcalins. De même pour les carbonates, ainsi que je viens de le dire.

Toutes ces expériences vérifient de nouveau une loi que j'ai établie par une multitude d'expériences thermiques sur les sels dissous (*Annales de chimie et de physique*, 4^e série, t. 30, p. 100, 103, 503, etc.; 1873), à savoir que : l'acide fort s'unit à la base forte, en formant en totalité ou à peu près (1) le sel le plus stable en présence de l'eau, lequel est en même temps celui dont la formation à l'état solide dégage le plus de chaleur. Par suite de la constitution des sels au sein de la liqueur, l'acide faible rest'e aussi en présence de la base faible, de façon à constituer le sel le plus dissocié et de cet accroissement de dissociation résulte une absorption de chaleur considérable, dont la valeur numérique démontre l'existence d'une réaction à peu près totale. Ces phénomènes ne résultent pas d'une théorie, mais ils ont été établis directement par les expériences elles-mêmes.

N° 472. — Action de l'acide sulfurique sur le camphène;
par MM. G. BOUCHARDAT et J. LAFONT.

L'acide sulfurique concentré réagit énergiquement sur le camphène comme sur les térébenthènes et les terpilènes de même formule; mais cette action présente de grandes différences. Elle est moins violente, il se dégage une bien moindre quantité de chaleur, les produits formés sont dissemblables, appartenant à des groupes doués de fonctions chimiques autres.

Nous avons ajouté goutte à goutte au camphène inactif par compensation, le dixième de son poids d'acide sulfurique monohydraté. On refroidit pour éviter les actions secondaires, et en particulier la formation abondante de polymères $n. C^{20}H^{16}$, qui se produisent toujours en faible quantité en opérant dans les meilleures conditions.

L'acide sulfurique donne aussitôt, avec le camphène solide, un liquide homogène à peine coloré, sans séparation de matières résineuses acides, brunes, que l'on observe toujours en opérant

(1) Je dis à peu près; les sels mêmes des acides forts étant susceptibles de quelque trace de dissociation en présence de l'eau.

avec les térébenthènes ou les citrènes. Après un contact de vingt-quatre heures, le produit a été agité et lavé à grande eau.

Les combinaisons formées primitivement par l'union de l'acide sulfurique et du carbure sont en grande partie détruites par l'action de l'eau. Cependant ces eaux de lavage renferment une petite quantité d'un acide sulfoconjugué.

L'acidité de ces eaux de lavage, dans le cas le plus favorable, n'a été que des trois quarts de l'acidité correspondant à l'acide sulfurique ajouté; presque la même dans d'autres opérations.

Le sel de baryte de l'acide ainsi formé étant très peu soluble se précipite avec l'excès de sulfate de baryte. Il est très facilement décomposable par l'eau, l'eau alcaline surtout, de même que les sels correspondants de soude et de potasse. Le résidu de l'évaporation finit par noircir et ne donner que de l'acide sulfurique et des sulfates; pendant l'évaporation, il se dégage une odeur camphrée intense.

Les eaux de lavage acides saturées par un excès de soude et distillées donnent de l'eau qui entraîne un composé cristallin insoluble à l'eau, constitué par du *bornéol de camphène inactif*, fusible à 240°, donnant par oxydation du camphre inactif. Ce bornéol $C^{20}H^{34}O^2$ provient de la décomposition par l'alcali d'un acide camphéno-sulfurique qui semble être le produit normal primitif de l'action de l'acide sur le camphène. La proportion de bornéol ainsi obtenue est faible.

La partie huileuse surnageant les eaux acides a été soumise à l'action d'un courant de vapeur d'eau qui en entraîne les deux tiers environ, 100 grammes pour 165 du camphène mis en réaction. C'est du camphène inaltéré renfermant des traces de bornéol et qui, traité à nouveau par l'acide sulfurique, a donné les mêmes produits.

L'huile privée de camphène est très épaisse, elle dépose une abondante matière cristalline que l'on isole par un essorage et des cristallisations dans l'éther qui la dissout abondamment. Les cristaux obtenus de la solution éthérée sont en trémies d'apparence rhomboédrique ou en longs prismes cannelés à faces brillantes, à cassure vitreuse; leur composition répond à la formule $C^{40}H^{34}O^2$; carbone 83,3; 83,37; 82,8; hydrogène 11,7; 12,3; 11,8.

Ils fondent à 90-91°; ils distillent à 322° sous la pression normale sans notable décomposition quand le corps a été bien purifié, la masse se reprend totalement par refroidissement. Le brome forme avec cette substance un composé d'addition peu stable qui laisse la substance inaltérée après la volatilisation du brome. Le perchlo-

rure de phosphore est sans action à froid sur ses solutions dans l'éther de pétrole. Les solutions chlorhydriques saturées à 0° n'agissent pas sensiblement sur ce corps à 100°; à 150° elles le transforment en chlorhydrate de camphène $C^{20}H^{17}Cl$. L'acide nitrique concentré l'attaque très difficilement à l'ébullition en donnant du camphre inactif $C^{20}H^{16}O^2$. L'acide nitrique fumant l'attaque à froid et donne du camphre. Les solutions concentrées d'acide chromique dans l'acide acétique l'oxydent en donnant le même camphre. L'anhydride acétique est presque sans action, à 200° il y a formation d'un peu de camphène $C^{20}H^{16}$. Toutes ces réactions indiquent que c'est l'éther du bornéol de camphène inactif $C^{20}H^{16}(C^{20}H^{18}O^2)$ et non pas l'hydrate d'un polymère $C^{40}H^{32}$.

Les huiles qui imprègnent les cristaux de ce corps, soumises à la distillation sous pression réduite à 2 centimètres, donnent un peu de camphène, du bornéol de camphène, et surtout des huiles passant de 206 à 218°; la fraction 209-212° dépose d'abondants cristaux, identiques aux précédents. Les fractions supérieures incristallisables donnent à l'analyse des chiffres intermédiaires entre ceux du carbure $C^{40}H^{32}$ et du corps $C^{40}H^{34}O^2$. Elles renferment un peu de polymère du camphène, elles sont vivement attaquées par l'acide nitrique chaud tout comme ce polymère, et donnent du camphre par une oxydation prolongée, camphre provenant de l'oxydation de l'éther $C^{40}H^{34}O^2$ le carbure ne donnant que des produits résineux.

Les produits de l'action de l'acide sulfurique sur le camphène sont donc : l'éther du bornéol de camphène inactif, produit principal; 2° l'acide bornéol sulfurique donnant par saponification ultérieure du bornéol de camphène inactif; 3° enfin un peu de polymères du camphène, le plus abondant est $C^{40}H^{32}$; la proportion en est d'autant plus élevée que l'addition de l'acide a été plus rapidement faite et plus abondante. L'action de l'acide sulfurique sur le camphène est donc très comparable à celle du même acide sur l'éthylène, très différente de son action sur le citrène, qui ne fournit que des polymères, ou sur les térébenthènes, qui forment à la fois des carbures isomères et polymères très abondants, et des composés sulfuriques neutres très stables dont nous poursuivons l'étude en ce moment ainsi que celle des sels sulfoconjugués que l'on en dérive par l'action des alcalis.

Nous avons produit le même éther du bornéol, mais en faible proportion, en traitant le camphène par l'acide acétique cristallisable, additionné d'acide sulfurique, le produit principal dans ce cas étant l'éther bornéol-acétique du bornéol de camphène.

N° 173. — Sur un nouvel acide isomérique de l'acide campholique; par M. GUERBET.

Les résidus de la préparation de l'acide campholique par le procédé que j'ai indiqué dans une précédente communication (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 11,) renferment un acide de même composition pour lequel je propose le nom d'*acide isocampholique*.

Je rappelle que j'ai employé, pour cette préparation, la méthode indiquée par M. de Montgolfier (*Ann. Chim. Phys.*, 5^e série, t. 14, p. 101) en lui faisant subir quelques perfectionnements qui la rendent plus pratique. Ceux-ci ont en outre l'avantage de permettre l'extraction de l'acide isocampholique qu'il serait à peu près impossible d'obtenir par la méthode primitive. Elle consiste essentiellement à préparer un mélange de camphre, camphre sodé et bornéol sodé qu'on chauffe en tubes scellés pendant vingt-quatre heures à 280-290°. Le contenu des tubes est ensuite jeté dans l'eau chaude où il se désagrège et on obtient une solution brune surnagée d'un liquide noirâtre qu'on sépare par décantation. La solution aqueuse est alors additionnée d'acide chlorhydrique de façon à lui laisser une réaction à peine alcaline à la phtaléine du phénol. Il se sépare une matière jaune brune qui surnage et qu'on enlève, et le liquide est soumis à un courant d'acide carbonique qui précipite l'acide campholique. On recueille celui-ci sur une toile, et on fait de nouveau passer le courant d'acide carbonique dans la solution. Si l'on a soin de refroidir avec de la glace le flacon où se fait la précipitation, on arrive ainsi à débarrasser la solution de presque tout l'acide campholique qu'elle renferme. On la traite alors par un excès d'acide chlorhydrique qui précipite une matière visqueuse, peu colorée, ayant une forte odeur de valériane, qu'on sépare de l'eau avec facilité. Elle contient de l'acide campholique et d'autres acides, parmi lesquels l'acide isocampholique.

Pour se débarrasser de l'acide campholique, on profite de la propriété que possède ce corps de ne pas donner d'éther quand on traite à la température ordinaire, par l'acide chlorhydrique gazeux, sa solution dans l'alcool absolu; tandis que l'acide isocampholique est éthérifié dans ces conditions.

La matière visqueuse est donc dissoute dans l'éther sulfurique et la solution est séchée sur le chlorure de calcium. On distille l'éther, on ajoute au résidu son poids d'alcool absolu et on sature d'acide chlorhydrique gazeux et sec en refroidissant dans l'eau glacée.

On abandonne ensuite le mélange pendant douze heures à la température ordinaire, puis on étend d'une grande quantité d'eau. Le liquide huileux qui vient surnager est décanté, lavé avec une solution étendue de soude qui enlève l'acide campholique. Enfin, l'éther éthylisocampholique brut est lavé, séché sur le chlorure de calcium et soumis à la distillation fractionnée. On ne peut arriver à l'obtenir pur par ce procédé qu'après un très grand nombre de distillations et il vaut mieux, pour gagner du temps et avoir un meilleur rendement, saponifier par la potasse alcoolique la portion de l'éther isocampholique brut qui passe entre 215 et 240°, puis transformer en sel de chaux l'acide régénéré et purifier ce sel par plusieurs cristallisations dans l'alcool absolu. On le transforme alors par l'alcool et l'acide chlorhydrique dans l'éther éthylique correspondant qu'on purifie par distillation fractionnée. L'éther ainsi obtenu passe entre 224 et 234°. Après quatre rectifications, environ la moitié du produit passe entre 228 et 229°.

On saponifie une dernière fois cet éther par la potasse alcoolique, on sèche l'acide régénéré sur le chlorure de calcium et on le distille sous pression réduite. Il bout à 180-181° sous 6^{mm},5 de mercure.

Sa composition répond à la formule $C^{10}H^{18}O^2$ comme le montre l'analyse :

| | I. | II. |
|-----------------------|----------------------|----------------------|
| Matière employée..... | 0,2059 ^{gr} | 0,3135 ^{gr} |
| Acide carbonique..... | 0,5310 | 0,8127 |
| Eau..... | 0,4977 | 0,3005 |

soit en centièmes :

| | Trouvé. | | Théorie
pour $C^{10}H^{18}O^2$. |
|--------|---------|-------|-------------------------------------|
| | I. | II. | |
| C..... | 70.33 | 70.70 | 70.58 |
| H..... | 10.66 | 10.65 | 10.58 |

Sa densité de vapeur a été prise dans la vapeur de mercure par la méthode de M. V. Meyer.

| | | |
|---|-----------------------|----------|
| Matière employée..... | 0 ^{gr} ,1162 | |
| Volume de l'air recueilli..... | 20 ^{cc} ,7 | |
| Température à laquelle la lecture a été faite.. | 26° | |
| Hauteur barométrique corrigée..... | 737 ^{mm} | |
| | Trouvé. | Calculé. |
| Densité de vapeur..... | 4.90 | 5.88 |

Comme on le voit, la densité trouvée s'éloigne sensiblement de la densité théorique pour la formule $C^{10}H^{18}O^2$.

Cette différence est évidemment due à la décomposition partielle de l'acide isocampholique à la température d'ébullition du mercure, car la détermination des densités de vapeur des éthers méthylque et éthylique de cet acide ne laisse aucun doute sur le poids moléculaire de ces dérivés.

*Densité de vapeur de l'éther méthylisocampholique
dans la vapeur d'acétanilide.*

| | | |
|---|------------------------|--|
| Matière employée..... | 0 ^{gr} , 0748 | |
| Volume de l'air recueilli..... | 10 ^{cc} , 1 | |
| Température à laquelle la lecture a été faite.. | 25° | |
| Hauteur barométrique corrigée..... | 738 ^{mm} , 5 | |
| | Trouvé. | Calculé
pour C ¹⁰ H ¹⁷ (CH ³)O ² . |
| Densité..... | 6.43 | 6.37 |

*Densité de vapeur de l'éther éthylisocampholique
dans la vapeur d'acétanilide.*

| | | |
|---|------------------------|--|
| Matière employée..... | 0 ^{gr} , 1061 | |
| Volume de l'air recueilli..... | 13 ^{cc} , 6 | |
| Température à laquelle la lecture a été faite.. | 27° | |
| Hauteur barométrique corrigée..... | 735 ^{mm} , 5 | |
| | Trouvé. | Calculé
pour C ¹⁰ H ¹⁷ (C ² H ⁵)O ² . |
| Densité de vapeur..... | 6.85 | 6.85 |

L'acide isocampholique a donc bien pour formule C¹⁰H¹⁸O². Il se comporte d'ailleurs comme un acide monobasique comme le montre l'analyse de son sel d'argent.

Dosage de l'argent.

| | | |
|-----------------------|------------------------|------------------------|
| | I. | II. |
| Matière employée..... | 0 ^{gr} , 6530 | 0 ^{gr} , 5350 |
| Argent..... | 0, 2537 | 0, 2081 |

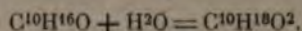
Combustion.

| | | |
|-----------------------|------------------------|------------------------|
| | I. | II. |
| Matière employée..... | 0 ^{gr} , 2511 | 0 ^{gr} , 2820 |
| Acide carbonique..... | 0, 3976 | 0, 4472 |
| Eau..... | 0, 1401 | 0, 1579 |

soit en centièmes :

| | | | |
|----------------|-------|-------|--|
| | I. | II. | Calculé
pour C ¹⁰ H ¹⁷ AgO ² . |
| Carbone..... | 43.29 | 43.25 | 43.32 |
| Hydrogène..... | 6.20 | 6.22 | 6.14 |
| Argent..... | 38.85 | 38.90 | 38.99 |

La formation de cet acide à partir du camphre peut être figurée comme celle de l'acide campholique par l'équation :



C'est un liquide incolore de consistance huileuse, ne se solidifiant pas à -20° ; son odeur est désagréable et rappelle un peu celle de l'acide valérianique. Il bout à $180-181^{\circ}$ sous $6^{mm},5$ de mercure et à $255-256^{\circ}$ sous la pression ordinaire avec décomposition partielle.

Sa densité à 0° est 0,9941.

Son pouvoir rotatoire est $\alpha_D = +24^{\circ}38'$ (une molécule par litre d'alcool).

Il est presque insoluble dans l'eau, miscible à l'alcool et à l'éther.

Il ne fixe pas le brome.

Contrairement à l'acide campholique, il se comporte comme un acide fort avec les réactifs colorés, n'est pas précipité par l'acide carbonique de ses solutions alcalines, est éthérifié à la température ordinaire par l'action de l'alcool et de l'acide chlorhydrique et l'éther formé est saponifiable par les alcalis.

Les propriétés de cet acide et de ses dérivés montrent qu'il ne peut être confondu avec aucun des acides de même composition connus jusqu'ici.

N° 174. — Sur l'extraction des acides libres de la cire d'abeilles; par M. T. MARIE.

Les acides contenus à l'état libre dans la cire d'abeilles ont été isolés pour la première fois par Brodie (1) qui, les considérant comme une espèce chimique, les désigna sous le nom d'acide cérotique. Ce corps fondait à 78° et sa formule était $C^{27}H^{54}O^2$. Mais Schalfejew (2), en 1875, montra que l'acide de Brodie était un mélange. Il put en retirer une petite quantité d'un acide fondant à 91° , auquel il attribua la formule $C^{34}H^{68}O^2$. L'étude de cette question a été reprise plus récemment par Nafzger (3), qui a confirmé les résultats de ses devanciers, sauf en ce qu'il donne à l'acide dont le poids moléculaire est le plus élevé, la formule $C^{30}H^{60}O^2$ ou $C^{31}H^{62}O^2$ et le point de fusion 90° .

Les méthodes employées par ces auteurs dans leurs recherches laissent encore des doutes sur la pureté des produits obtenus. Dans

(1) BRODIE, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. 67, p. 180.

(2) SCHALFEJEW, *Journal der Russ. Gesellsch.*, t. 11, p. 113.

(3) NAFZGER, *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 224, p. 225.

tous les cas elles ne se prêtent pas à la préparation de quantités notables d'acide cérotique pur. Obligé de préparer de grandes quantités de cet acide pour un travail que je poursuis, je me suis efforcé d'atteindre ce double résultat. J'ai d'abord cherché à séparer les acides, en les soumettant à des précipitations fractionnées par les différents acétates métalliques, mais sans grand succès. Cette méthode, due à Heintz, excellente pour les acides des graisses, est bien moins avantageuse pour les acides des cires. J'ai employé aussi les cristallisations et dissolutions fractionnées de l'acide libre ou de ses éthers dans l'alcool ordinaire, dans l'alcool méthylique, dans l'éther de pétrole et dans l'éther ordinaire. J'ai pu constater que si les cristallisations dans l'éther ordinaire constituent un moyen très sensible pour vérifier la pureté des acides gras supérieurs, il est difficile de les appliquer à une séparation. Il n'en est pas de même pour les dissolutions fractionnées dans l'alcool méthylique bouillant; elles permettent d'obtenir de l'acide cérotique pur de tout acide homologue et constituent une méthode de pratique assez rapide, applicable à une grande quantité de matière.

La méthode de séparation que je viens de signaler ne donne de bons résultats que si elle est appliquée à des mélanges d'acides entièrement exempts de corps appartenant à d'autres séries organiques. Or la cire d'abeilles traitée par l'alcool bouillant, abandonne à ce dissolvant non seulement les acides libres, mais aussi des carbures d'hydrogène dont la présence dans la cire a été signalée par Schwalb (1), des produits oléiques et colorants et enfin de la myricine. Ce dernier corps est normalement insoluble dans l'alcool, mais il passe en assez grande quantité dans la dissolution grâce à la présence des autres principes de la cire. Les produits oléiques et colorants, ainsi que les carbures, sont faciles à séparer, les premiers parce qu'ils sont très solubles dans l'alcool froid, les seconds en épuisant les sels des acides par des dissolvants appropriés. La séparation de la myricine, toujours beaucoup plus pénible, s'effectue cependant assez bien en chauffant le produit brut à 250° avec la chaux potassée. Dans ces conditions la myricine seule est modifiée. Il se produit d'abord une saponification, puis les alcools, primitivement à l'état d'éthers palmitique, sont oxydés et transformés en acides correspondants. Pour que la transformation soit complète, il est nécessaire, ainsi que l'a montré M. Buisine (2) d'ajouter à la chaux potassée, la moitié de son poids de potasse caustique. J'ai

(1) SCHWALB, *Liobig's Annalen*, t. 235, p. 106.

(2) BUISINE, *Travaux et mémoires des Facultés de Lille*, 1891.

eu soin de vérifier, par des expériences préliminaires dans le détail desquelles je ne puis rentrer ici, que les alcools de la myricine oxydés par la chaux potassée, donnaient des acides identiques aux acides libres.

A la suite de nombreuses expériences, j'ai adopté finalement la marche suivante pour l'extraction des acides libres de la cire d'abeilles :

On épuise la cire par l'alcool bouillant et après avoir distillé la plus grande partie du dissolvant, on presse le résidu refroidi et cristallisé afin de séparer les produits oléiques et colorants. Le gâteau solide est fondu et lavé à plusieurs reprises à l'eau bouillante, puis décoloré au charbon et filtré au papier. On obtient ainsi une masse à peine teintée de jaune, fondant à 70° et que l'on chauffe avec la potasse et de la chaux potassée jusqu'à cessation du dégagement d'hydrogène. Après refroidissement la masse pulvérisée est délayée dans une grande quantité d'eau et portée à l'ébullition. Le liquide fortement alcalin est saturé avec de l'acide chlorhydrique étendu. Grâce à la présence de sels de calcium solubles dans le mélange, les acides organiques sont complètement transformés par double décomposition en sels de calcium insolubles. Ces sels recueillis, lavés, desséchés, sont épuisés par l'alcool bouillant et la benzine qui dissolvent les matières neutres. Les acides isolés fondent, après cristallisation dans l'alcool qui les débarrasse de la petite quantité d'acide palmitique provenant de la myricine, à 79-80°.

Pour séparer les acides mélangés, on les broie très finement avec trente fois leur poids d'alcool méthylique. Le ballon contenant le mélange est placé dans l'eau froide et chauffé avec précaution. Dès que l'ébullition commence, on filtre dans un entonnoir maintenu à 60° par un courant de vapeur d'eau. Le liquide filtré contient surtout de l'acide cérotique qui cristallise par refroidissement. On répète ces traitements en diminuant chaque fois le volume du dissolvant, jusqu'à ce que le résidu fonde à deux reprises à 78°. Le produit dissous fond alors à 76°. Une seule cristallisation dans l'alcool éthylique élève ce point de fusion à 77°,5.

Pour contrôler la pureté de cet acide, j'ai employé particulièrement les moyens suivants :

1° Cristallisations fractionnées de l'acide dans l'éther ordinaire. Le point de fusion n'a pas été modifié;

2° Précipitations fractionnées par l'acétate de magnésie. Les acides, isolés de sept fractionnements obtenus avec 2 grammes d'acide, fondent exactement à la même température;

3° Cristallisations fractionnées des éthers méthylique et éthylique dans l'éther ordinaire. Le point de fusion n'a pas été modifié.

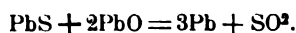
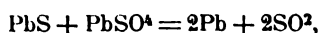
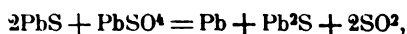
Du résidu non dissous dans l'opération précédente, il est facile d'extraire par des traitements répétés à l'alcool méthylique, de l'acide mélistique, très peu soluble, identique à celui que Story-Maskelyne et Pieverling ont obtenu en partant de la cire de carnauba. Cette identité n'avait pas été indiquée jusqu'ici.

L'acide cérotique brut contient 80 à 400/0 d'acides homologues. C'est là un fait important qui m'a engagé à reprendre l'étude de l'acide cérotique pur et de ses dérivés. Je poursuis cette étude.

CHIMIE INDUSTRIELLE.

N° 175. — Métallurgie du plomb au four à réverbère.

Le minerais de plomb le plus fréquent, est comme on le sait, la galène PbS. Lorsqu'il atteint un degré convenable de pureté, on le traite en général, directement dans des fours à réverbère, où, par une succession de grillages, de coups de feu et de refroidissements, on recueille du plomb métallique et des scories. Les réactions indiquées par les traités spéciaux sont les suivantes :



M. Hannay a fait récemment une conférence à « l'Institute of Mining and metallurgy », dans laquelle il désire démontrer que ces réactions ne montrent pas ce qui se passe réellement dans les fours.

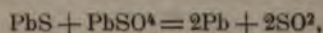
Tout d'abord, le sous-sulfure Pb_2S n'existe pas; ce n'est qu'un mélange de Pb et PbS. On peut s'en rendre compte, en fabriquant des corps moins sulfurés que PbS, et en les fractionnant, c'est-à-dire en décantant de la partie cristallisant la première par refroidissement, celle qui reste plus longtemps liquide. De cette façon, on recueille comme termes finaux : PbS et Pb.

Pour le vérifier encore au moyen des densités, M. Hannay a été amené d'abord à rechercher le poids spécifique de la galène pure, et il remarque incidemment, que cette détermination faite dans

l'eau avec le minerai pulvérisé, donne des nombres inexacts, car le simple contact amène une oxydation, et des opérations répétées sur le même échantillon, fournissent des résultats décroissants. Le benzène, au lieu d'eau, procure au contraire, un chiffre constant, soit : 7,766.

En prenant alors pour densité du plomb : 11,254, et en fabriquant des sulfures artificiels, depuis PbS jusqu'à Pb⁴S, les densités mesurées de ces corps, sont identiquement les mêmes que celles calculées des mélanges correspondants de galène et de plomb. On n'a donc pas affaire à des combinaisons.

Passant à l'étude des réactions, la réalisation de



fut d'abord tentée, en fondant 120 grammes de galène (1 0/0 d'impuretés) avec 151 grammes de sulfate, dans une capsule de porcelaine, bien close, au four à gaz. Au lieu de 206^{gr},4 de plomb, que donnerait l'équation, il ne resta que 188^{gr},4 d'un mélange, à peu près à poids égaux, de plomb et de litharge. Comme il y eut un dégagement considérable de fumées, la discordance avec les données théoriques, fut d'abord attribuée à l'action de l'air, et l'expérience fut reprise, dans un courant lent d'azote, à l'aide d'un dispositif approprié. Les résultats furent identiques.

La galène fut alors fondue seule, dans l'azote, et le sulfate ajouté progressivement. Chaque addition fut suivie d'un dégagement très violent d'acide sulfureux, accompagné d'un composé volatil de plomb. Pour tâcher de condenser ce dernier, le creuset renfermant la capsule à galène, fut recouvert d'un dôme pourvu d'un tube de verre destiné à conduire les gaz dans une solution de soude caustique, un second tube amenait de l'azote, un troisième, bouché servait à projeter le sulfate dans le sulfure fondu, au rouge vif. Pendant la réaction, le tube de sortie avait noirci, par le dépôt de cristaux microscopiques, cubiques très réguliers de galène. Ces cristaux provenaient sans aucun doute d'une condensation de vapeurs, mais était-ce une simple volatilisation du sulfure, ou bien un corps volatil spécial, s'était-il fermé?

Or, en faisant circuler un courant d'azote assez violent pour causer des remous dans la galène fondue, mais sans addition de sulfate, il n'y eut pas trace de fumées. L'introduction de 1 0/0 d'air dans l'azote, leur donne aussitôt naissance et le tube noircit. L'hydrogène et le gaz ammoniac purs agissent comme l'azote.

Avec SO², la vapeur d'eau, CO², CO, il y a dépôt de cristaux microscopiques. L'oxygène en est donc le facteur déterminant.

M. Hannay en conclut que les fumées produites par la galène chauffée dans l'air, sont dues à ce qu'une portion de soufre brûle à l'état de SO^2 , qui se combine à une molécule de PbS et la volatilise, à l'état de PbS^2O^2 .

Comme vérification, on fit passer un courant d'air à travers 50 grammes de sulfure fondu (soit 43 grammes de Pb). Dans la capsule restèrent 18^{gr},5 de plomb et 4^{gr},35 de litharge (en tout 22 grammes de Pb). Les fumées fournirent 21 grammes de PbS et 7 grammes de SO^2 . Or 7 grammes de SO^2 correspondant à 26 grammes de PbS , et le plomb non-volatilisé (suivant PbS^2O^2) devait être 20^{gr},7. Il a été de 22 grammes. L'approximation serait donc assez grande, étant données les conditions de l'expérience. Des changements de température n'ont pas amené de variations sensibles.

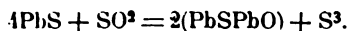
L'action de l'air sur PbS , devait donc être représentée par :



Ce nouveau corps n'existerait qu'au rouge et en se refroidissant, il se scinderait en ses éléments : PbS et SO^2 .

Quant à CO^2 - CO et H^2O , ils formeraient aussi les composés doubles, volatils, avec PbS .

On tenta, sans succès, d'isoler de PbS^2O^2 présumé, en chauffant en tube scellé PbS avec SO^2 . A température élevée, il y a une coloration brune due à du soufre gazeux qui, lors du refroidissement, se dépose en gouttelettes, en même temps que se développent des cristaux prismatiques de soufre.



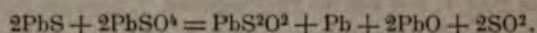
En faisant passer SO^2 , sur de la galène fondue, et conduisant les gaz à travers un tube chauffé, PbS se volatilise. Tant que le tube est chauffé au-dessus du point de ramollissement du verre, il n'y a pas de dépôt, le courant gazeux reste incolore; aussitôt que la température s'abaisse, les petits cubes se déposent. Le minerai peut aussi être entièrement transféré d'une nacelle à une autre.

C'est à l'état naissant que l'acide sulfureux agit le plus énergiquement, ce qui explique l'abondance des fumées dans la combustion de la galène à l'air; les petits cristaux cependant n'apparaissent que lorsque PbS^2O^2 n'est pas trop dilué. Dans les opérations de l'industrie, où l'on est en présence de grands volumes de gaz, le sulfure volatilisé est à l'état de brouillard très ténu, et s'oxyde; c'est pourquoi les galeries renferment surtout du sulfate de plomb pulvérulent.

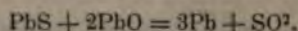
Au contact de la litharge fondue, PbS^2O^2 se décompose en SO^2 et PbSPbO (oxysulfure qu'on retrouvera plus loin).

Les actions réciproques de PbS et PbSO^4 seraient donc loin d'avoir la simplicité supposée. Les résultats finaux varient avec la proportion, la température, le temps pendant lequel les corps nouveaux peuvent réagir et on trouve Pb , PbO , SO^2 , PbSO^4 .

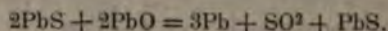
Parmi les nombreux exemples cités, nous choisirons le suivant, se rapportant à un cas où on a laissé Pb produit, agir sur le sulfate en donnant PbO et SO^2 , jusqu'à ce que le dégagement d'acide sulfureux cessât. Les pesées concordent bien avec la formule



Une autre réaction fondamentale, admise, est :

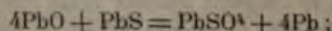


Percy la dit indépendante d'un excès de l'un ou l'autre corps. Soit, par exemple :

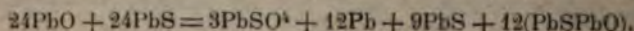
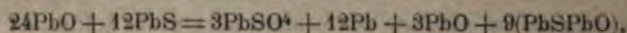
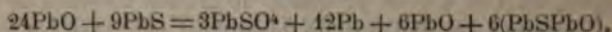


M. Hannay déclare qu'elle n'est pas non plus exacte.

En fondant ensemble les poids moléculaires de ces substances, il obtient une masse cristalline, gris d'acier, homogène, sans trace de plomb métallique. En la faisant digérer dans l'acétate d'ammoniaque PbO se dissout, PbS reste à l'état floconneux, de couleur blanche. On serait en présence de PbSPbO . Chauffé, à haute température, il se dédouble : une portion scoriacée contient PbSO^4 , PbO et PbS ; la seconde renferme du plomb métallique et du sulfure, et il y a dégagement de SO^2 . Soumis à l'oxydation, il se décompose en sulfate et litharge; M. Hannay attribue à cet oxysulfure un rôle très important, il suppose qu'en ajoutant une faible proportion de galène à de la litharge, on a d'abord :



mais qu'aussitôt un peu de sulfate formé, l'oxysulfure PbOPbS s'accumule. Cette sorte de scorie ayant commencé à se produire, des additions postérieures de galène n'augmenteront pas l'extraction du plomb et ne serviront qu'à sulfurer cette scorie. On devrait écrire ces réactions comme suit :



Ultérieurement PbSPbO se décompose, comme il est dit plus haut; le sulfure en excès réagit sur le sulfate, le plomb également et, en fin de compte, on recueille Pb , PbO et PbSO_4 , en proportions difficiles à définir.

Tout ceci est un peu confus et le rôle de PbSPbO ne semble pas aussi explicite qu'il est dit. Tout ce qu'on peut en déduire, c'est que l'action est plus complexe que ne le montre la formule incriminée.

On y voit plus clairement que le sulfate de plomb, au lieu d'être un auxiliaire de l'extraction du plomb, exerce plutôt une influence nuisible et qu'il est préférable de ne pas avoir affaire à lui. Une preuve à l'appui de ceci est fournie par le fait que l'introduction du sulfate de plomb des galeries, dans un réverbère, est considérée comme une gêne et une chose à éviter, et que l'on tire parti de ce sulfate, en le réduisant au four à cuve avec du charbon.

De plus, en général, on n'atteint pas, dans les fours à plomb, le degré de chaleur suffisant pour fondre le sulfate et, cependant, les réactions ne peuvent s'opérer à l'état solide.

Quelle serait donc l'explication réelle de l'extraction du métal ? d'après M. Hannay :

Considérons d'abord de la galène en fragments de la grosseur d'un pois. Si on chauffe au chalumeau, il se dégage des fumées; le soufre commence à brûler; le minéral se recouvre d'un enduit liquide, semblable à du plomb, puis tout se liquéfie par suite de la dissolution du sulfure restant dans le métal. Ce sulfure est ainsi ramené au contact de l'air, où il se désulfure de plus en plus. Si l'on refroidit avant que tout le soufre ait brûlé, puis qu'on réchauffe, on voit s'écouler des filets de plomb pur, laissant comme résidu une carcasse sulfurée. Ce résidu absorbe de l'oxygène, PbSPbO apparaît et donne naissance au mélange de sulfate et de litharge, constituant la scorie.

Pour la galène en poudre très fine, en chauffant lentement, il se dégage très peu de SO_2 , mais la matière absorbe de l'oxygène et peut, en un temps relativement court, être convertie complètement en sulfate. Or, la fusion de ce sulfate exigeant une haute température, en favorise l'oxydation. De plus PbSO_4 , avec PbS , donne PbO , et PbSPbO prend naissance. Il y a ainsi une action doublement désavantageuse de la part du sulfate, et ceci rend compte des difficultés de traitement de la galène trop fine.

Or, en grand, dans un réverbère, on commence par griller pendant plusieurs heures au rouge sombre. Il ne se produit ni sulfate, ni litharge. Le soufre brûle, à l'état de SO_2 , entraînant PbS . Jamais

on ne va jusqu'à l'état pâteux, et souvent on laisse la température s'abaisser un peu à la fin de cette période. Puis on donne un coup de feu; le plomb coule comme dans l'expérience au chalumeau. Il se forme de l'oxysulfure par l'action des parties oxydées sur les sulfures restants; au contact des gangues, des briques du four, on obtient les scories (crasses blanches) qu'on fondra ultérieurement au four à cuve.

En somme, le procédé tel qu'il est appliqué est encore celui qui convient le mieux. On n'évitera jamais les pertes par volatilisation et la condensation des fumées restera un des faits les plus importants au point de vue économique.

Il va sans dire que la communication de M. Hannay a suscité beaucoup de critiques, et l'on serait désireux d'avoir des données plus certaines sur cette combinaison nouvelle PbS^2O^2 , qu'on n'a pu isoler.

Les théories anciennes, simples, font place à des systèmes beaucoup plus compliqués. Sans doute, ici comme ailleurs, les réactions d'équilibre jouent un rôle plus grand qu'on ne le soupçonnait anciennement; de là la variété des produits résultants.

M. Hannay propose un procédé de traitement peut-être pas tout à fait nouveau, mais qui n'avait pas été adapté aussi complètement à sa théorie.

La galène, fondue dans un convertisseur basique, est oxydée en partie par de l'air insufflé, en partie par un courant d'air à sa surface. La moitié du plomb serait ainsi volatilisée et convertie, par un excès d'air, à l'état de sulfate. L'autre resterait dans l'appareil à l'état de métal.

Si le plomb est assez riche en argent pour qu'on désire avoir un produit concentré, on remet en partie le sulfate en contact avec le plomb laissé dans le convertisseur; on souffle, à haute température pour faire de la litharge. Tout l'argent sera contenu dans l'excédent de plomb restant.

Il y aurait des réserves à faire au sujet de la condensation des fumées et les frais supplémentaires causés par ce sulfate.

Quoi qu'il en soit, ce travail a paru intéressant par son intention de combattre des idées reçues et transmises d'un traité à l'autre. C'est pourquoi on l'a en quelque sorte résumé ici. KN.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur la préparation de l'éthylène perchloré et l'action de l'oxygène ozonisé sur ce corps; A. BESSON (*C. R.*, 1894, t. 118, p. 1347). — La transformation du chlorure de carbone CCl_4 en éthylène perchloré C^2Cl^4 présente des difficultés particulières. Les métaux à basse température fournissent l'éthane perchloré C^2Cl^6 ; si on élève la température, la décomposition devient explosive et totale et il se dépose du charbon.

La réaction de l'aluminium sur CCl_4 mérite une mention spéciale : elle est, en effet, favorisée par la présence de l'iode; si le métal est en lames, la réaction est superficielle; mais avec de la limaille, il suffit d'amorcer la réaction par une faible élévation de température au bain-marie, pour la voir se continuer seule : cela s'explique, puisqu'on sait que l'iodure d'aluminium réagit sur CCl_4 en excès pour donner des chloriodures de carbone, principalement CCl_3I , qui, lui-même peu stable, se décompose en $2(\text{CCl}_3\text{I}) = \text{C}^2\text{Cl}^6 + \text{I}^2$ et le cycle de réactions se reproduira, le dégagement de chaleur dû à la réaction étant suffisant pour l'entretenir. Le second chloriodure CCl_2I_2 , qui, par sa décomposition $2(\text{CCl}_2\text{I}_2) = \text{C}^2\text{Cl}^4 + \text{I}^4$, donnerait C^2Cl^4 , se forme en petite quantité et est peu stable; aussi le produit principal de la réaction est-il C^2Cl^6 , et, si l'on prolonge l'action de l'aluminium, en chauffant au bain-marie, du charbon est mis en liberté sans que C^2Cl^4 se forme en quantité convenable.

L'emploi du phosphore blanc au rouge ne réussit pas mieux. La réaction est explosive ou fournit C^2Cl^6 .

L'auteur essaya alors l'action de l'hydrogène, qui au rouge avait donné à M. Berthelot, du méthane et de l'éthylène, à Stœdeler de l'éthane perchloré C^2Cl^6 . Mais comme Gaultier a démontré que ce dernier chlorure est réduit par l'hydrogène au rouge à l'état de C^2Cl^4 , il était probable qu'on pourrait atteindre le but cherché.

L'opération consiste à faire passer à travers un tube de verre vert, de gros diamètre, bourré de pierre ponce et chauffé sur une

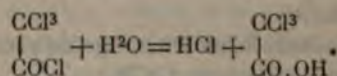
grille, un courant assez rapide d'hydrogène, entraînant des vapeurs de CCl^4 : si la température est portée au rouge, la réaction a lieu avec incandescence et mise en liberté de charbon, une flamme se propageant jusqu'à l'embouchure du tube.

Mais, à une température inférieure au rouge, la réaction est plus régulière, il se dégage HCl et l'on recueille un liquide coloré en brun qui, soumis à des fractionnements, est formé en majeure partie de CCl^4 inaltéré; mais il renferme encore, d'abord des produits de substitution hydrogénés CHCl^3 et CH_2Cl^2 , puis des produits de réduction C^2Cl^6 et C^2Cl^4 . Si l'opération est bien conduite, ce qui nécessite une température voisine de celle à laquelle du charbon est mis en liberté et une pierre ponce très poreuse, de sorte que, si le même tube doit servir à plusieurs opérations successives, il faut la revivifier par passage d'un courant d'air au rouge, et enfin l'hydrogène en excès, C^2Cl^6 fait presque complètement défaut; mais le rendement en C^2Cl^4 peut dépasser 10 0/0 du tétrachlorure. On peut d'ailleurs, après un premier passage, chasser l'hydrogène par de l'acide carbonique, cohober et recommencer sur les parties les plus volatiles.

Ce procédé a fourni des quantités notables d'éthylène perchloré.

L'oxygène ozonisé réagit mal à 0° sur ce corps, mais, si on élève la température vers 40° , l'ozone se fixe et il se dégage de petites quantités d'oxychlorure COCl^2 ; $\text{C}^2\text{Cl}^4 + \text{O}^2 = 2\text{COCl}^2$.

Si l'on interrompt l'expérience, au bout de quelques jours, on constate qu'après avoir chassé COCl^2 par la chaleur il reste un liquide d'odeur désagréable fumant à l'air. On ne peut, par des fractionnements, séparer C^2Cl^4 en excès de l'aldéhyde perchlorée qui s'est formée dans la réaction, car leur point d'ébullition est sensiblement le même 120 et 118° , mais l'existence de cette dernière est démontrée par le produit de l'action d'un peu d'eau; il se dégage HCl et il se dépose des cristaux volumineux d'acide trichloracétique qui résultent de la décomposition suivante :



Ce résultat de l'oxydation du corps C^2Cl^4 , dont on représente habituellement la composition par le schéma $\begin{array}{c} \text{CCl}^3 \\ || \\ \text{CCl}^3 \end{array}$, peut paraître

surprenant étant donnée la température à laquelle s'est produite l'oxydation; la formation du corps $\begin{array}{c} \text{CCl}^3 \\ | \\ \text{CCl}^3 \end{array} \text{O}$ paraîtrait plus naturelle,

celle de l'aldéhyde perchlorée $\begin{array}{c} \text{CCl}^3 \\ | \\ \text{COCl} \end{array}$ résulterait plus naturellement

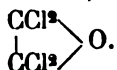
de l'oxydation d'un chlorure hypothétique $\begin{array}{c} \text{CCl}^3 \\ | \\ \text{CCl} \end{array}$ dans lequel l'un des carbones fonctionnerait comme élément divalent, comme dans l'oxyde de carbone.

Mais les fractionnements les plus minutieux faits sur C^2Cl^4 , obtenu par les différents procédés indiqués précédemment, n'ont pas confirmé l'existence de deux corps différents dans le produit soumis à l'action de l'ozone. D'ailleurs l'aldéhyde perchlorée avait déjà été obtenue comme produit d'oxydation de C^2Cl^4 par SO^3 , mais à une température supérieure à 100° , température qui expliquerait la migration du chlore.

Cependant l'existence de l'oxyde d'éthylène perchloré $\begin{array}{c} \text{CCl}^3 \\ | \\ \text{CCl}^3 \end{array} \text{O}$

ne paraît pas douteuse; il semble se former en très petite quantité dans cette oxydation par l'ozone.

En effet, en distillant dans le vide l'excès de chlorure C^2Cl^4 et de chlorure de trichloracétyle qui passe à 60° , sous 2 centimètres, et traitant le résidu par l'eau pour dissoudre un peu d'acide trichloracétique formé, on observe un faible résidu constitué par un liquide sirupeux contenant un corps solide en dissolution. Ce *corps solide* se sépare par volatilisation dans le vide à 100° maintenue pendant dix heures. Il fond vers 180° . D'une odeur désagréable, il est insoluble dans l'eau qui ne le décompose pas. Il paraît être un mélange d'éthane perchloré et d'un oxychlorure solide, qu'on ne pourrait en séparer par volatilisation et qui lui communiquerait son odeur. Le *liquide* restant bout dans le vide vers 110° ; il est insoluble, indécomposable par l'eau. Sa composition paraît être



Il fait explosion à sa température d'ébullition sous la pression atmosphérique.

P. A.

Sur les dérivés bromés de l'éthylène perchloré; A. BESSON (*C. R.*, t. 149, p. 87). — On connaissait déjà les corps $\text{C}^2\text{Cl}^3\text{Br}^2$ et $\text{C}^2\text{Cl}^2\text{Br}^3$, mais le dérivé $\text{C}^2\text{Cl}^3\text{Br}$ n'avait pas été préparé.

L'auteur a obtenu ce dernier corps en même temps que les deux autres, en traitant l'éthylène perchloré C^2Cl^4 par le bromure d'aluminium, au bain-marie et dans un gaz inerte. Quand la réaction est

terminée, on traite avec précaution par l'eau pour détruire le chlorure d'aluminium formé dans la réaction, on filtre à la trompe, puis séparant l'eau de lavage, on sèche le liquide restant sur du chlorure de calcium. On distille ensuite dans le vide pour éviter la décomposition des produits les plus bromés, en recueillant tout d'abord ce qui passe jusqu'à 100°; cette portion peut alors être fractionnée dans l'air sans inconvénient et on en retire successivement :

1° Un liquide qui distille de 145-148° et présente à l'analyse la composition C^2Cl^3Br .

Il se solidifie sous l'influence du froid et le solide obtenu fond de — 12 à — 13°; densité 2,02 à 15°. Le brome est sans action sur ce corps à l'obscurité, même à la température de 100°, mais, en présence de la lumière solaire, la combinaison est totale au bout de quelques heures.

Le composé résultant de cette combinaison est un solide blanc, sublimable sans décomposition dans le vide; cette sublimation commence à se produire à 100° en donnant de petits cristaux prismatiques, mais elle ne devient active que vers 125°. Il fond à 178-180°, mais avec décomposition partielle et mise en liberté du brome; densité 2,44 à 18°. Ce corps dont la composition est, comme le fait prévoir sa genèse, représentée par la formule $C^2Cl^3Br^3$, n'avait pas encore été obtenu;

2° Un liquide, bouillant de 169 à 171° et de composition $C^2Cl^2Br^2$.

Ce liquide se solidifie sous l'action du froid en donnant ainsi un corps solide fondant de + 1 à + 2°; densité 2,35 à 15°.

Ce corps ou son isomère a déjà été obtenu par M. Bouchardat en 1875.

La fixation de brome sur $C^2Cl^2Br^2$ se produit encore à la lumière solaire, mais elle est beaucoup plus lente que pour C^2Cl^3Br ; il en résulte un corps solide blanc, sublimable dans le vide, sans décomposition vers 150°, fusible avec décomposition à 194-195°.

Il présente à l'analyse la composition $C^2Cl^2Br^4$; on a déjà décrit un corps de même composition fondant vers 180°, mais on sait qu'il peut exister deux isomères.

L'oxygène ozonisé se fixe directement sur $C^2Cl^2Br^2$ comme sur C^2Cl^4 , mais plus difficilement; car, bien que le liquide fût maintenu à la température de 50°, une partie de l'ozone échappait à la réaction; l'ozone, dans son action sur C^2Cl^4 , donnant des quantités notables de $COCl^2$, on pouvait penser obtenir un mélange de $COCl^2$ et de $COBr^2$, mais il se fait uniquement $COCl^2$; le brome est mis en liberté et, s'unissant au composé primitif $C^2Cl^2Br^2$, donne un

corps solide $C^2Cl^2Br^4$, qu'on sépare par l'action du froid. Le liquide restant, d'odeur agréable, rappelant celle du chlorure de trichloracétyle, fume à l'air et contient une fraction bouillant à 150° , mais qu'on n'a pas purifiée. Une petite quantité d'eau la décompose avec formation d'un corps solide blanc déliquescent, à réaction acide, sublimable dans le vide sans décomposition; il correspond à la for-

mule $\begin{array}{c} CClBr^3 \\ | \\ CO.OH \end{array}$; il faut donc admettre que le corps dont il dérive est

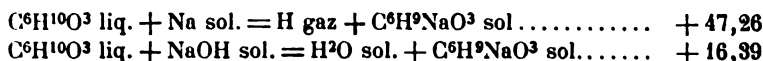
$\begin{array}{c} CClBr^3 \\ | \\ COCl \end{array}$. Cette réaction est d'ailleurs en tout semblable à celle que

l'ozone donne avec C^2Cl^4 avec formation de trichloracétyle.

Enfin l'action du bromure d'aluminium sur l'éthylène perchloré a fourni une quantité notable du troisième produit de substitution C^2ClBr^3 distillant dans le vide à 100° . On pourrait même aller plus loin et obtenir C^2Br^4 , mais si l'on élève trop la température, du brome est mis en liberté et s'unit ultérieurement aux produits de substitution et donne des dérivés chlorobromés saturés, presque impossibles à séparer.

P. A.

Sur la fonction chimique et la constitution de l'éther acétylacétique; de FORCRAND (*C. R.*, 1894, t. 118, p. 1004). — On peut déduire des expériences calorimétriques les équations suivantes :



La première de ces valeurs, $+47,26$, est plus faible que toutes celles fournies par les acides véritables. Il ne s'agit donc pas d'une fonction acide qui donnerait un nombre plus élevé de plusieurs calories.

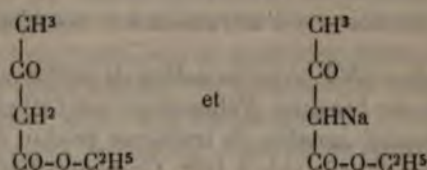
Il semble aussi que la formule $CH^3-CONa=CH-COOC^3H^5$ doit être écartée, car elle paraît être celle d'un alcool tertiaire qui devrait fournir seulement $+28$ calories.

Il est vrai que le carboxyle qui se trouve à côté de la fonction salifiée apporte et conserve, même après son éthérification, tout son oxygène, lequel pourrait, d'après certaines théories, exagérer l'acidité des fonctions voisines; mais on sait aujourd'hui que cette influence est à peu près annulée par l'éthérification.

Il est vrai aussi que le nombre obtenu serait plus faible rapporté à l'état solide du composé primitif. Mais il est impossible d'admettre

pour sa chaleur de fusion une valeur de près de 20 calories pour amener le nombre + 47,26 au voisinage de + 28 calories. D'après ce que l'on sait sur les acides gras, on peut par analogie évaluer à 7 ou 8 calories seulement cette chaleur de fusion, ce qui donnerait à la fonction la valeur + 39 à 40 calories rapportée à l'état solide.

Ce raisonnement amènerait donc, par élimination, à confirmer les formules primitivement admises :



qui donnent au composé dont il s'agit une fonction de cétone, bien que beaucoup de faits d'ordre chimique contredisent cette interprétation.

Il faudrait donc déterminer la valeur de la fonction cétonique. Mais les expériences sont très délicates. On ne peut obtenir l'acétone sodée pure. On peut seulement dire :

1° La valeur thermique des acétones est inférieure à celle des alcools primaires (+ 32^{Cal}), car ces corps ne déplacent pas ces alcools dans les alcoolates ;

2° La chaleur de neutralisation (1 molécule d'acétone et 1 molécule de soude pour 2 litres) est nulle.

Ces deux faits suffisent pour faire écarter la conclusion à laquelle nous arrivions. Il paraît certain que l'acide éthylacétylacétique n'a pas une fonction cétonique. Au contraire, on ne peut pas ne pas comparer les résultats qu'il donne avec ceux fournis par le phénol.

Phénol ordinaire.

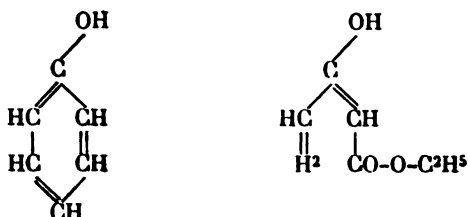
| | |
|--------------------------------|--------|
| Composé solide + Na..... | + 39,1 |
| Chaleur de neutralisation..... | + 7,96 |

Acide éthylacétylacétique.

| | |
|--------------------------------|-----------------|
| Composé solide + Na..... | + 39 à + 40 env |
| Chaleur de neutralisation..... | + 7,32 |

Un rapprochement entre ces deux composés ne paraît pas impos-

sible. Les deux formules suivantes le montrent :



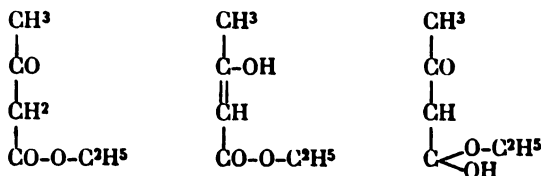
Il suffirait d'admettre que la cause de l'acidité particulière des phénols n'est pas tant la fermeture de la chaîne hydrocarbonée que le mode de liaison du carbone hydroxylé. Le véritable caractère de la fonction phénolique serait dû à ce que ce carbone hydroxylé est uni d'un côté par une liaison simple, de l'autre par une liaison double, à d'autres radicaux carbonés ; en cela seulement les phénols seraient différents des autres alcools tertiaires dans lesquels le carbone hydroxylé ne possède que des liaisons simples et qui sont beaucoup moins acides.

En d'autres termes, l'acide éthylacétylacétique serait un phénol à chaîne ouverte, possédant le caractère fondamental des phénols et présentant, comme tous ces corps, cette acidité intermédiaire entre les acides véritables et les alcools, qui conduisent à assimiler ces composés à des acides et leurs dérivés métalliques à des sels. La valeur phénolique + 39 calories est, en effet, intermédiaire entre celle des alcools (+ 28 à + 32) et celle des acides (+ 50,17 acide acétique).

L'éther méthylacétique n'est donc ni un acide ni une cétone ; c'est bien un alcool tertiaire, mais d'une nature spéciale et à caractère phénolique.

P. A.

Sur l'éthylacétylacétate de sodium ; de FORCRAND (C. R., 1894, t. 118, p. 922). — Peu de formules de constitution ont été aussi discutées que celle de l'acide éthylacétylacétique. Les trois hypothèses suivantes ont été successivement proposées :



L'étude thermique du dérivé sodé présentait donc un intérêt

particulier. Les alcools tertiaires ont, en effet, une valeur thermique de +28 calories, les acétones doivent fournir un nombre voisin des aldéhydes et des phénols, c'est-à-dire environ +40 calories.

Il y avait une grande difficulté à obtenir le sel à un état de pureté suffisant.

Le procédé de M. Harrow [*Bull.* (2), t. 35, p. 309] est celui auquel l'auteur s'est arrêté. Il fournit un sel pur, mais hydraté.

On dissout 10 parties de sodium dans 100 parties d'alcool éthylique absolu; on ajoute à la liqueur son volume d'éther anhydre, puis, en agitant, 56,5 parties d'acide étendu de son poids d'éther anhydre. Le liquide reste limpide, le sel anhydre étant soluble dans le mélange alcool éther. On le précipite à l'état hydraté en ajoutant 8 à 10 parties d'eau.

Le sel est blanc si l'acide employé était incolore, il forme un hydrate cristallisé qu'on sépare complètement de l'éther et de l'alcool en l'étalant sur des plaques poreuses sous une cloche.

L'hydrate a pour formule $C^6H^9NaO^3.H^2O$.

Le rendement est presque théorique.

Cet hydrate ne s'effleurit pas à la température et dans les conditions ordinaires.

Cependant, en l'abandonnant sous des cloches, dans le vide, en présence d'anhydride phosphorique, il perd peu à peu de l'eau, sans jamais donner le sel tout à fait anhydre. Au bout d'un mois, la perte d'eau correspondait à $1/18 H^2O$ seulement.

On a trouvé, pour les chaleurs de dissolution du sel à différents degrés de déshydratation :

| | |
|----------------------------------|--------|
| $C^6H^9NaO^3 + H^2O$ | + 0,20 |
| $C^6H^9NaO^3 + 11/18 H^2O$ | + 1,76 |
| $C^6H^9NaO^3 + 0,5 H^2O$ | + 2,38 |

Le second nombre indique que l'addition de $7/18$ de H^2O au second produit dégage +1^{Cal},56, soit +0^{Cal},45 pour $2/18$.

D'après ce résultat, le troisième nombre devait être

$$+ 1,76 + 0,45 = + 2^{Cal}, 21.$$

De même ce troisième résultat donnerait pour le second nombre, +1^{Cal},90 au lieu de +1,76 que l'on trouve directement. Les quantités obtenues sont donc sensiblement proportionnelles aux fractions de molécule d'eau ajoutées ou perdues. Il en résulte que les deux derniers produits ne sont pas des composés définis, mais des termes de passage quelconques de l'hydrate au sel anhydre.

On peut donc dire que presque la moitié de H^2O (liquide) en se

fixant sur le sel à 1,5 H²O dégage + 2^{Cal},095 (en moyenne) ; la molécule entière (H²O liquide) dégagerait + 4^{Cal},19 en se portant sur le sel anhydre.

On a donc :



nombre tout à fait comparable à ceux que fournissent les hydrates salins à efflorescence faible.

On a d'ailleurs vérifié que les deux hydrates partiellement déshydratés, après dissolution dans l'eau, donnent, avec l'acide sulfurique étendu, la même quantité de chaleur que l'hydrate non déshydraté ; ils ne sont donc pas altérés.

On peut donc adopter + 4^{Cal},19 pour la chaleur d'hydratation de l'éthylacétylacétate de sodium anhydre et, par suite, + 4^{Cal},39 pour sa chaleur de dissolution à + 12° dans 4 litres d'eau. P. A.

Sur un nouveau chlorure de carbone, le bichlorure de benzène hexachloré ; Et. BARRAL (C. R., 1894, t. 118, p. 1049). — Ce bichlorure de benzène hexachloré C⁶Cl⁶ a été obtenu en faisant réagir le perchlorure de phosphore sur l'hexachlorophénol C⁶Cl⁶O.

On chauffe le mélange pendant vingt-quatre heures en tubes scellés à 150-155°, et on obtient : 1° du benzène hexachloré ; 2° de petits cristaux blancs, micacés, insolubles dans le benzène, très solubles dans l'éther, qui paraissent être une matière organique phosphorée ; 3° une matière huileuse jaunâtre, à odeur de quinone chlorée ; 4° enfin de longs prismes incolores qui répondent à la formule C⁶Cl⁶.

Ce corps fond à 159-160° en donnant un liquide incolore qui devient jaune à une température plus élevée et se décompose en chlore et benzène hexachloré ; cette réaction montre qu'il est un produit d'addition du benzène hexachloré et qu'il a pour formule C⁶Cl⁶.Cl².

Très soluble dans l'éther anhydre, le benzène et l'alcool, surtout à chaud, il est assez soluble à chaud dans la ligroïne, peu à froid.

La solution aqueuse de soude caustique ne le décompose et ne le dissout pas à l'ébullition.

L'acide azotique fumant le dissout lentement à chaud ; en ajoutant de l'eau, il se produit un précipité blanc non encore étudié, et le liquide contient du chlore.

L'auteur continue cette étude.

P. A.

Sur de nouvelles combinaisons organo-métalliques ; G. PERRIER (*C. R.*, t. 119, p. 90). — L'auteur a déjà montré que le chlorure d'aluminium forme des combinaisons avec les cétones, les chlorures d'acide, les éthers [*Bull.* (3), t. 9, p. 1049].

Il décrit maintenant des combinaisons du même chlorure avec les amines, les amides et leurs produits de substitution.

Chlorure d'aluminium et acétanilide. — Lorsqu'on chauffe légèrement 2 molécules d'acétanilide et 1 molécule de chlorure anhydre récemment préparé, il se produit une réaction violente, donnant naissance à un liquide bien homogène qui, par refroidissement, se prend en une masse jaune translucide. Le dégagement d'acide chlorhydrique est à peine sensible. Le produit, traité par l'eau, régénère l'acétanilide.

Si l'on répète la même expérience en présence du sulfure de carbone, après quelque temps d'ébullition à reflux, il se précipite au fond du ballon la même huile jaunâtre qui, dans les conditions nouvelles, se prend par refroidissement en une masse blanche à texture cristalline.

Ce composé s'altère à l'air, en dégageant de l'acide chlorhydrique ; traité par l'eau, il se décompose en acétanilide et chlorure d'aluminium, lentement quand il est en gros fragments, violemment lorsqu'il est pulvérisé.

Chauffé sous une couche de sulfure de carbone saturé d'acide chlorhydrique, il fond à 40° environ et reste facilement en surfusion. Il est insoluble dans tous les dissolvants qui ne le décomposent pas tels que sulfure de carbone, tétrachlorure de carbone, ligroïne, chloroforme, etc. L'alcool absolu le dissout sans dépôt d'alumine, ni dégagement gazeux, mais en le dissociant, car, par évaporation, il abandonne des cristaux d'acétanilide.

L'analyse montre que ce corps, comme les dérivés déjà décrits, provient de la soudure de 2 molécules du composé organique avec 1 molécule de chlorure d'aluminium.

Chlorure d'aluminium et butyranilide. — Si l'on fait agir, dans les mêmes conditions, le chlorure d'aluminium sur la butyranilide en suspension dans le sulfure de carbone, on obtient un composé blanc jaunâtre, solide, d'aspect granulé. Il jouit de propriétés analogues au précédent ; décomposé par l'eau, il régénère la butyranilide. L'analyse conduit à la formule $(C^{10}H^{13}OAz)^2Al^3Cl^6$.

Chlorure d'aluminium et acétoparatoluidine. — L'acétoparatoluidine et le chlorure d'aluminium chauffés dans les mêmes conditions que l'acétanilide, donnent naissance à une huile jaunâtre qui,

par refroidissement, se prend en une masse blanche analogue au chlorure de calcium fondu.

Ce composé organo-métallique se dissocie à l'air, avec mise en liberté d'acide chlorhydrique. L'eau le décompose en régénérant l'acétoparatoluidine. Sa formule est $(C^9H^{11}OAz)^2Al^2Cl^6$.

Les produits de substitution de l'acétoparatoluidine et, en particulier, la metabromacétoparatoluidine, donnent également une combinaison avec le chlorure d'aluminium.

La metabromacétoparatoluidine donne un composé blanc, décomposable à l'air $(C^9H^{10}BrOAz)^2Al^2Cl^6$.

Le perchlore de fer anhydre se condense également avec les amines-amides, mais les corps sont plus difficiles à purifier.

P. A.

Sur l'éther paraphtalo-dicyanacétique; J. LOCHER (*C. R.*, t. 119, p. 162). — L'auteur a fait réagir le chlorure de paraphtalyle sur l'éther cyanacétique sodé.

Pour préparer ce chlorure, on mélange 1 molécule d'acide paraphtalique, 3,5 molécules de pentachlorure de phosphore et 3 molécules d'oxychlorure; le tout est chauffé pendant six heures au réfrigérant ascendant, au bain de sable; on laisse reposer pendant douze heures, et l'on sépare par décantation le liquide contenant le chlorure dissous, du pentachlorure cristallisé. Le liquide soumis à la distillation fournit deux produits, l'oxychlorure distillant à 108-110° et le chlorure de téréphtalyle, passant à 258-259° et fondant nettement entre 77-78°.

Ce procédé fournit en moyenne 85 à 90 0/0 de la théorie.

Action du chlorure de téréphtalyle sur l'éther cyanacétique sodé. — On met en suspension 4 molécules d'éther cyanacétique sodé parfaitement sec et bien pulvérisé dans le quadruple de son poids d'éther anhydre, on ajoute 1 molécule de chlorure de phtalyle, dissous dans le double de son poids d'éther. La masse s'échauffe légèrement et la couleur jaune se change en jaune-orangé. On agite de temps à autre et, après vingt-quatre heures, la réaction peut être considérée comme terminée, l'odeur du chlorure ayant presque entièrement disparu. Le produit de condensation, ainsi que le chlorure de sodium, insolubles tous deux dans l'éther, se précipitent. On filtre et on lave à l'éther chaud pour enlever l'excès de chlorure et l'éther cyanacétique créé par la réaction et l'on essore à la trompe. Puis on dissout dans l'eau froide; on filtre et l'on ajoute de l'acide acétique; l'éther paraphtalodicyanacétique se précipite tandis que le chlorure de sodium

Sur de nouvelles combinaisons organo-métalliques; G. PERRIER (*C. R.*, t. 119, p. 90). — L'auteur a déjà montré que le chlorure d'aluminium forme des combinaisons avec les cétones, les chlorures d'acide, les éthers [*Bull.* (3), t. 9, p. 1049].

Il décrit maintenant des combinaisons du même chlorure avec les amines, les amides et leurs produits de substitution.

Chlorure d'aluminium et acétanilide. — Lorsqu'on chauffe légèrement 2 molécules d'acétanilide et 1 molécule de chlorure anhydre récemment préparé, il se produit une réaction violente, donnant naissance à un liquide bien homogène qui, par refroidissement, se prend en une masse jaune translucide. Le dégagement d'acide chlorhydrique est à peine sensible. Le produit, traité par l'eau, régénère l'acétanilide.

Si l'on répète la même expérience en présence du sulfure de carbone, après quelque temps d'ébullition à reflux, il se précipite au fond du ballon la même huile jaunâtre qui, dans les conditions nouvelles, se prend par refroidissement en une masse blanche à texture cristalline.

Ce composé s'altère à l'air, en dégageant de l'acide chlorhydrique; traité par l'eau, il se décompose en acétanilide et chlorure d'aluminium, lentement quand il est en gros fragments, violemment lorsqu'il est pulvérisé.

Chauffé sous une couche de sulfure de carbone saturé d'acide chlorhydrique, il fond à 40° environ et reste facilement en surfusion. Il est insoluble dans tous les dissolvants qui ne le décomposent pas tels que sulfure de carbone, tétrachlorure de carbone, ligroïne, chloroforme, etc. L'alcool absolu le dissout sans dépôt d'alumine, ni dégagement gazeux, mais en le dissociant, car, par évaporation, il abandonne des cristaux d'acétanilide.

L'analyse montre que ce corps, comme les dérivés déjà décrits, provient de la soudure de 2 molécules du composé organique avec 1 molécule de chlorure d'aluminium.

Chlorure d'aluminium et butyranilide. — Si l'on fait agir, dans les mêmes conditions, le chlorure d'aluminium sur la butyranilide en suspension dans le sulfure de carbone, on obtient un composé blanc jaunâtre, solide, d'aspect granulé. Il jouit de propriétés analogues au précédent; décomposé par l'eau, il régénère la butyranilide. L'analyse conduit à la formule $(C^{10}H^{13}OAz)^2Al^{2}Cl^6$.

Chlorure d'aluminium et acétoparatoluidine. — L'acétoparatoluidine et le chlorure d'aluminium chauffés dans les mêmes conditions que l'acétanilide, donnent naissance à une huile jaunâtre qui,

par refroidissement, se prend en une masse blanche analogue au chlorure de calcium fondu.

Ce composé organo-métallique se dissocie à l'air, avec mise en liberté d'acide chlorhydrique. L'eau le décompose en régénérant l'acétoparatoluidine. Sa formule est $(C^9H^{11}OAz)^2Al^2Cl^6$.

Les produits de substitution de l'acétoparatoluidine et, en particulier, la metabromacétoparatoluidine, donnent également une combinaison avec le chlorure d'aluminium.

La metabromacétoparatoluidine donne un composé blanc, décomposable à l'air $(C^9H^{10}BrOAz)^2Al^2Cl^6$.

Le perchlorure de fer anhydre se condense également avec les amines-amides, mais les corps sont plus difficiles à purifier.

P. A.

Sur l'éther paraphtalo-dicyanacétique; J. LOCHER (*C. R.*, t. 119, p. 162). — L'auteur a fait réagir le chlorure de paraphtalyle sur l'éther cyanacétique sodé.

Pour préparer ce chlorure, on mélange 1 molécule d'acide paraphtalique, 3,5 molécules de pentachlorure de phosphore et 3 molécules d'oxychlorure; le tout est chauffé pendant six heures au réfrigérant ascendant, au bain de sable; on laisse reposer pendant douze heures, et l'on sépare par décantation le liquide contenant le chlorure dissous, du pentachlorure cristallisé. Le liquide soumis à la distillation fournit deux produits, l'oxychlorure distillant à 108-110° et le chlorure de téréphtalyle, passant à 258-259° et fondant nettement entre 77-78°.

Ce procédé fournit en moyenne 85 à 90 0/0 de la théorie.

Action du chlorure de téréphtalyle sur l'éther cyanacétique sodé. — On met en suspension 4 molécules d'éther cyanacétique sodé parfaitement sec et bien pulvérisé dans le quadruple de son poids d'éther anhydre, on ajoute 1 molécule de chlorure de phtalyle, dissous dans le double de son poids d'éther. La masse s'échauffe légèrement et la couleur jaune se change en jaune-orangé. On agite de temps à autre et, après vingt-quatre heures, la réaction peut être considérée comme terminée, l'odeur du chlorure ayant presque entièrement disparu. Le produit de condensation, ainsi que le chlorure de sodium, insolubles tous deux dans l'éther, se précipitent. On filtre et on lave à l'éther chaud pour enlever l'excès de chlorure et l'éther cyanacétique créé par la réaction et l'on essore à la trompe. Puis on dissout dans l'eau froide; on filtre et l'on ajoute de l'acide acétique; l'éther paraphtalodicyanacétique se précipite tandis que le chlorure de sodium

L'appareil Le Bel peut être de 5 boules, le rétrogradateur de 3,
 ou — 6 — 4,
 — 7 — 5,
 — 8 — 6.

Dans la construction de mon appareil à rectifier, il faut, pour que le barbotage des vapeurs se fasse dans le sens normal que la hauteur des boules de rétrogradation soit calculée de façon que



la force élastique de la vapeur à son arrivée dans les boules soit supérieure aux pressions en sens inverse, il est facile de calculer cette disposition en tenant compte de la hauteur des colonnes de liquide qui exercent leur pression en sens inverse de la vapeur.

Comme on le voit, il n'y a là qu'un perfectionnement de l'appareil Le Bel-Henninger.

On peut aussi disposer les rétrogradateurs dans une bûche de liquide qui règle la température comme dans l'appareil Coupier.

Dans les appareils en métal, les rétrogradateurs sont munis de purgeurs.

Les essais faits sur les mélanges d'alcool méthylique et d'acétone

en toutes proportions nous ont montré que le pouvoir analyseur de cet appareil est considérable, nous y reviendrons prochainement, en parlant de son application à l'analyse des alcools méthyliques, des alcools d'industrie, des alcools dénaturés et en général de toutes les opérations analytiques qui nécessitent un fractionnement parfait.

N° 177. — Étude thermique de l'oxybromure et de l'oxyiodure de calcium ; par M. TASSILLY.

La chaux possède la propriété de s'unir aux combinaisons halogénées du calcium pour former des sels basiques.

L'un d'entre eux, l'oxychlorure $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{CaO} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, a été étudié par M. Ditte (1) qui a examiné la stabilité de ce corps en présence de l'eau et du chlorure de calcium dissous, et par M. André (2) qui a déterminé sa chaleur de formation.

L'oxybromure et l'oxyiodure font l'objet de la présente note.

Löwig (3) a autrefois signalé un oxybromure obtenu en chauffant du bromure de calcium avec du lait de chaux. Il obtint ainsi un corps cristallisé en fines aiguilles et ressemblant à l'oxychlorure.

Voici comment j'ai opéré pour préparer ce corps. On dissout à chaud 100 grammes de bromure dans 75 centimètres cubes d'eau, puis on ajoute, par petites portions, et en agitant, 3 grammes de chaux, on maintient à une douce chaleur pendant quelques minutes, puis on filtre en employant un entonnoir à filtration chaude. Le liquide est ensuite abandonné au refroidissement en prenant les précautions nécessaires pour éviter autant que possible l'action de l'acide carbonique.

Les cristaux qui se déposent sont essorés, lavés avec une solution à 25 0/0 de bromure de calcium et finalement séchés sur du papier. Ils se présentent en belles aiguilles qui s'agglomèrent et prennent l'apparence de paillettes nacrées. L'analyse conduit à la formule



| | Théorie. | Trouvé. | |
|------------|----------|---------|-------|
| | | I. | II. |
| Brome..... | 24.39 | 24.32 | 24.38 |
| Calcium... | 24.39 | 24.42 | 24.37 |
| Eau | 42.47 | " | " |

(1) *Comptes rendus*, t. 91, p. 576.

(2) *Ann. Chim. Phys.* (6), t. 3, p. 66.

(3) *Gmelin*, t. 4, p. 334.

L'an dernier, j'ai signalé (1) un oxyiodure répondant à la formule $\text{CaI}^2_3\text{CaO16H}^2\text{O}$ et j'ai donné un mode de préparation de ce corps qui peut, d'ailleurs, être préparé plus avantageusement en employant exactement le même procédé que j'ai indiqué pour l'oxybromure, sauf qu'il est préférable de dissoudre l'iodure de calcium dans son poids d'eau.

L'oxybromure et l'oxyiodure de calcium sont beaucoup moins hygroscopiques que les bromures et iodures de calcium. Ils sont décomposés par l'eau et par l'alcool et se dissolvent dans l'acide chlorhydrique et l'acide nitrique étendu. Si ce dernier acide est concentré, il y a décomposition avec mise en liberté d'iode, et la solution devient jaune.

L'acide sulfurique transforme ces corps en sulfates, avec mise en liberté de brome ou d'iode.

Exposés dans le vide, ils perdent de l'eau et donnent de nouveaux hydrates dont l'étude est rendue difficile par suite de leur avidité pour l'eau.

J'ai déterminé la chaleur de dissolution du corps $\text{CaBr}^2_3\text{CaO16H}^2\text{O}$ en le dissolvant dans l'acide bromhydrique étendu.

J'ai trouvé ainsi, vers 20° :

$$\text{CaBr}^2_3\text{CaO16H}^2\text{O} + 6\text{HBr (étendu)} \text{ dégage } \dots\dots\dots + 63^{\text{cal}},55$$

or, d'autre part,

$$\begin{array}{l} 6\text{HBr dissous} + 3\text{CaO solide dégage } \dots\dots\dots + 138,00^{\text{Cal}} \\ \text{CaBr}^2 + \text{eau} = \text{CaBr}^2 \text{ dissous dégage } \dots\dots\dots + 24,4 \end{array}$$

La chaleur de formation du composé, à partir du bromure de calcium, de la chaux solide et de l'eau liquide sera donnée par $138^{\text{cal}} + 24^{\text{cal}},4 - 63^{\text{cal}},5 = 98^{\text{cal}},85$.

On obtient ainsi :

$$\begin{array}{l} \text{CaBr}^2 + 3\text{CaO} + 16\text{H}^2\text{O liquide dégage } \dots\dots\dots + 98,85^{\text{Cal}} \\ \text{CaBr}^2 + 3\text{CaO} + 16\text{H}^2\text{O solide dégage } \dots\dots\dots + 76,45 \end{array}$$

J'ai également déterminé la chaleur de dissolution du corps $\text{CaI}^2_3\text{CaO16H}^2\text{O}$ en le dissolvant dans l'acide iodhydrique étendu.

J'ai trouvé aussi, vers 20° :

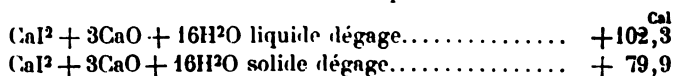
$$\text{CaI}^2_3\text{CaO16H}^2\text{O} + 6\text{HI étendu dégage } \dots\dots\dots + 63^{\text{cal}},4$$

or, d'autre part,

$$\begin{array}{l} 6\text{HI dissous} + 3\text{CaO solide dégage } \dots\dots\dots + 138,0^{\text{Cal}} \\ \text{CaI}^2 + \text{eau} = \text{CaI}^2 \text{ dissous dégage } \dots\dots\dots + 27,6 \end{array}$$

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 9, p. 629.

La chaleur de formation du composé, à partir de l'iodure de calcium, de la chaux solide et de l'eau prise successivement à l'état liquide et à l'état solide, sera donnée par



Résumons dans un tableau les nombres fournis par nos déterminations et ceux obtenus par M. André pour l'oxychlorure. Nous avons :

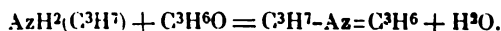
| | Chaleur
de
dissolution. | Chaleur de formation. | |
|------------------|-------------------------------|-----------------------|-------------|
| | | Eau liquide. | Eau solide. |
| | Cal | Cal | Cal |
| Oxychlorure..... | 63,40 | 92,80 | 69,12 |
| Oxybromure | 63,55 | 98,85 | 76,45 |
| Oxyiodure | 63,30 | 102,30 | 79,90 |

On remarquera que les composés de la forme $\text{CaM}^3\text{CaO}16\text{H}^2\text{O}$, dans lesquels M représente le chlore, le brome ou l'iode ont sensiblement même chaleur de dissolution dans les hydracides correspondants.

N° 178. — Sur la propylpropylidène-amine ;
par **M. F. CHANCEL.**

Cette base se prépare par l'action de l'aldéhyde propionique sur la monopropylamine, les deux corps réagissant molécule à molécule. On verse peu à peu l'aldéhyde dans la base sèche, en ayant soin de refroidir dans l'eau glacée, car la réaction est immédiate, et le tout s'échaufferait fortement si l'on ne prenait des précautions. Vers la fin il se produit un trouble, de l'eau se sépare. Après repos on décante au moyen d'un entonnoir à robinet l'eau qui est au fond, on sèche la base sur la potasse et l'on rectifie.

On peut formuler la réaction de la manière suivante :



La base ainsi obtenu est un liquide incolore, mobile, d'odeur ammoniacale très désagréable, bouillant à 102° sous 760, de densité 0,84 à 0°. Elle est peu soluble dans l'eau, et bleuit le papier de tournesol.

A l'analyse 0gr,463 ont donné par la combustion 58 centimètres cubes d'azote mesurés à 15° sous la pression de 748 millimètres, ce qui correspond à :

| | Trouvé. | Calculé. |
|--------------|---------|----------|
| Az 0/0 | 14.43 | 14.14 |

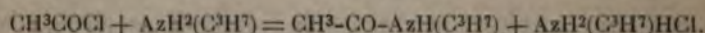
Par une réaction inverse de celle qui lui a donné naissance, la propylpropylidène amine tend à s'hydrater pour redonner de l'aldéhyde propionique et de la monopropylamine; cette hydratation se fait facilement sous l'influence des acides. En effet si l'on sature la base par de l'acide chlorhydrique en évitant tout échauffement, par l'addition de chlorure de platine on n'a pas de précipité; mais le lendemain on trouve des cristaux de chloroplatinate de monopropylamine.

De même la base étant saturée par de l'acide chlorhydrique, si l'on fait bouillir, en recueillant le liquide qui distille, on peut y reconnaître par la fuchsine dissoute dans l'acide sulfureux, la présence de l'aldéhyde.

La base libre n'est elle-même pas stable, mais je n'ai pu encore étudier ses produits de décomposition ou de polymérisation; elle paraît également absorber l'oxygène car on constate une diminution de pression dans les flacons qui la contiennent.

N° 179. — Sur les propylacétamides; par M. F. CHANCEL.

Monopropylacétamide $\text{CH}^3\text{-CO-AzH(C}^3\text{H}^7\text{)}$. — J'ai préparé ce corps en faisant agir le chlorure d'acétyle sur la monopropylamine en proportions calculées suivant l'équation :



La base est dissoute dans une fois et demie son volume d'éther, on y fait tomber goutte à goutte le chlorure d'acétyle étendu également de la moitié de son volume d'éther; il faut refroidir dans de l'eau glacée car la réaction est très vive. Il se précipite du chlorhydrate de monopropylamine que l'on enlève par filtration sur du coton quand la réaction est finie; on chasse ensuite l'éther au bain-marie, et l'on a l'acétamide que l'on purifie par rectification en recueillant ce qui passe entre 220 et 230°. Je n'ai pas constaté dans les conditions où je me suis placé la formation de propyldiacétamide.

Par ce procédé la moitié seulement de la propylamine mise en réaction passe à l'état de propylacétamide; on retrouve l'autre moitié à l'état de chlorhydrate; c'est un inconvénient, aussi ai-je trouvé plus commode de faire réagir l'éther acétique sur la base. La réaction est bien connue.

A 115° en matras scellé les corps mis en présence ne réagissent que très lentement; ce n'est qu'à partir de 140° que la réaction se fait bien, elle est complète au bout d'une dizaine d'heures. La sé-

paration de l'alcool formé et de l'éther acétique mis en léger excès se fait fort bien par distillation.

La propylacétamide ainsi obtenue est un liquide un peu sirupeux, d'odeur faible, une goutte mise sur la langue produit une impression de chaleur et une faible irritation, mais elle a peu de goût. Elle est miscible à l'eau, mais elle est peu soluble dans les solutions salines, elle distille à 222-225° sous la pression ordinaire sans se décomposer.

A l'analyse 0^{gr},369 de matière ont donné par combustion 0^{gr},370 d'eau et 0^{gr},800 d'acide carbonique.

0^{gr},381 ont donné 45^{cc},5 d'azote mesurés à 20° sous la pression de 764^{mm},5; l'ensemble de ces résultats correspond à :

| | Trouvé. | Calculé. |
|-------------|---------|----------|
| H 0/0..... | 11.17 | 10.85 |
| C 0 0..... | 59.13 | 59.41 |
| Az 0/0..... | 13.74 | 13.86 |

Dipropylacétamide CH³-CO-Az(C³H⁷)². — Pour obtenir ce corps j'ai d'abord essayé de faire réagir l'éther acétique sur la dipropylamine, mais même à 160° en matras scellé au bout de 10 heures de chauffe, on retrouve les corps primitifs.

J'ai alors fait réagir le chlorure d'acétyle sur la dipropylamine; on opère comme pour la monopropylacétamide.

La dipropylacétamide est un liquide possédant les caractères physiques du corps précédent; elle est comme lui soluble dans l'eau, peu soluble dans les solutions salines, elle distille sans décomposition à 209-210°.

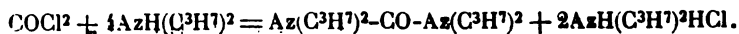
A l'analyse 0^{gr},292 ont donné par combustion 0^{gr},313 d'eau et 0^{gr},708 d'acide carbonique.

0^{gr},488 ont donné 41 centimètres cubes d'azote mesurés à 18° sous 760 millimètres, l'ensemble de ces résultats correspond à :

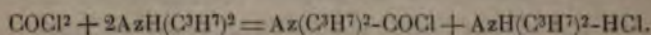
| | Trouvé. | Calculé. |
|---------|---------|----------|
| H..... | 11.94 | 11.89 |
| C..... | 66.13 | 67.13 |
| Az..... | 9.70 | 9.79 |

N° 180. — Sur la tétrapropylurée; par M. F. CHANCEL.

J'ai préparé ce corps par l'action de l'oxychlorure de carbone sur la dipropylamine, la réaction peut se formuler comme suit :



On verse l'oxychlorure de carbone dissous dans quatre fois son poids de benzène dans la dipropylamine étendue également de son volume de benzène. La réaction est très vive et accompagnée d'un grand dégagement de chaleur, aussi faut-il refroidir et aller lentement. Du chlorhydrate de dipropylamine se dépose. Il est bon à la fin de l'opération de laisser un léger excès de dipropylamine et de chauffer quelques instants pour compléter la réaction, sinon en même temps que la tétrapropylurée on obtient le chlorure d'acide dipropylcarbamique qui est intermédiaire entre l'oxychlorure de carbone et la tétrapropylurée. L'équation suivante rend compte de sa formation :



Le chlorure d'acide dipropylcarbamique peut lui-même réagir sur la dipropylamine et donner la tétrapropylurée.

La réaction étant achevée, on filtre sur du coton pour séparer le chlorhydrate de dipropylamine, la très faible quantité de ce sel qui peut rester en dissolution dans le benzène est enlevée par un lavage à l'eau ; on sèche au moyen de chlorure de calcium, puis on distille en recueillant ce qui passe entre 250 et 260°.

La tétrapropylurée est un liquide légèrement sirupeux, d'odeur aromatique rappelant celle de la menthe, de saveur brûlante. Elle bout sans se décomposer à 258° sous 755 millimètres ; sa densité est de 0,905 à 0°, elle est peu soluble dans l'eau, soluble dans les dissolvants organiques.

A l'analyse 0^{gr},297 de matière ont donné par combustion 0^{gr},329 d'eau et 0^{gr},742 d'acide carbonique.

0^{gr},483 de matière ont donné 54^{cc},5 d'azote mesurés à 21° sous 753^{mm},5 ; l'ensemble de ces résultats correspond à :

| | Trouvé. | Calculé. |
|-------------|---------|----------|
| H 0/0..... | 12.34 | 12.28 |
| C 0/0..... | 68.14 | 68.42 |
| Az 0/0..... | 12.73 | 12.28 |

J'ai essayé de préparer le chlorure d'acide dipropylcarbamique en versant 2 molécules de dipropylamine dans une molécule d'oxychlorure de carbone, le benzène étant pris comme dissolvant ; j'ai obtenu en opérant comme pour la tétrapropylurée un liquide distillant entre 215 et 225°, mais je n'ai pu obtenir le corps pur, il se fait toujours de la tétrapropylurée que l'on ne peut séparer par

distillation. A l'analyse le corps obtenu renfermait 17,57 0/0 de chlore au lieu de 21,7 0/0 que renferme le chlorure d'acide dipropylcarbamique.

(Travaux faits à la Faculté des sciences de Marseille, laboratoire de M. Duvillier.)

N° 181. — A propos de l'acide triacétylgallique. Réponse à M. Hugo Schiff; par M. P. CAZENEUVE.

Dans une note du dernier *Bulletin* (1), M. Hugo Schiff reproche à M. A. Biétrex, mon élève, de ne pas tenir compte de ses travaux et de chercher à démontrer la fonction triphénolique de l'acide gallique depuis longtemps admise en science. Telle n'a pas été la pensée de M. A. Biétrex. Il s'est contenté incidemment dans ses recherches sur l'acide dibromogallique d'infirmer l'existence d'un acide gallique tétracétylé (Nachbaur), admis encore par Beilstein dans sa dernière édition complète. Le quatrième groupe acétyle ne pouvait être conçu d'ailleurs que fixé dans le carboxyle, hypothèse très problématique.

Maintenant M. Hugo Schiff aurait tort de me reprocher mes négligences au point de vue des citations historiques. C'est ainsi que fidèle à ce principe j'ai fait ressortir en publiant mon travail sur la gallanilide que M. Schiff avait reconnu que le tannin au contact de l'aniline donnait un corps cristallisé mais en avait méconnu la nature. J'ai démontré par un ensemble d'expériences que ledit corps était l'anilide de l'acide gallique (2). Voilà de l'exactitude historique ou je ne m'y connais pas.

Il est vrai qu'incidemment dans un mémoire j'ai modifié le point de fusion classiquement admis pour le pyrogallol, sans citer M. Etli qui, paraît-il, dès 1878, aurait fait la même rectification. Ce n'est pas là une bien grosse omission historique de ma part puisque tous les ouvrages qui font autorité depuis cette époque ont méconnu à leur tour ce détail de la littérature italienne ou n'y ont pas ajouté foi. Je citerai le *Dictionnaire de Wurtz*, de *Beilstein*, l'*Agenda chimique*, etc.

M. Hugo Schiff termine ses revendications en traitant ses jeunes collègues de « fin de siècle ». Cette façon désobligeante de juger des collègues me paraît plus vraisemblablement un échantillon du style scientifique « fin de siècle » dont M. Hugo Schiff deviendrait un adepte. Je ne le suivrai pas sur ce terrain.

(1) Numéro du 5 août 1894.

(2) *Société des sciences industrielles de Lyon*, janvier 1892, etc.

N° 182. — Sur l'acide triacétylgallique; par M. P. SISLEY.

Dans une note parue dernièrement dans les *Bulletins*, M. Hugo Schiff réclame la priorité au sujet de la question de la substitution hydroxylique dans l'acide gallique, question qui avait fait l'objet de communications de M. A. Biétrix [*Bull.* (3), t. 9, p. 115], et de moi [*Bull.* (3), t. 11, p. 562].

Ayant pris connaissance des mémoires originaux de M. Hugo Schiff, je me fais un devoir de reconnaître la parfaite justesse de la réclamation de ce savant au sujet de la préparation de l'éther triacétylgallique.

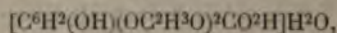
Le fait que les ouvrages classiques donnent toujours les travaux de Nachbaur sur les acides acétylgalliques sans faire mention des travaux ultérieurs de M. Hugo Schiff et la communication récente de M. Biétrix sur ce sujet, permet d'excuser dans une certaine limite l'omission bien involontaire que j'ai faite des travaux de ce savant.

La chose étant réparée, je tiens à faire ressortir certains résultats de mon travail qui ont peut-être passé inaperçus et qui viennent éclairer la question de l'acétylisation de l'acide gallique.

En effet, dans un travail de M. C. Bottinger (*Ber.*, 1884, n° 41, p. 1503) sur cette question, l'auteur reprenant les expériences de Hugo Schiff, obtient en faisant réagir à 100° l'anhydride acétique sur l'acide gallique cristallisé hydraté, une solution qui, versée dans l'eau, laisse déposer des cristaux prismatiques incolores, à peine solubles dans l'eau, facilement solubles dans l'alcool froid et l'éther acétique qui, séchés à 100°, perdent au bout d'une demi-heure 2.55 0/0 de leur poids et après une heure 2.93 0/0.

Le dosage de l'acétyle dans cette combinaison par la magnésie a laissé croire à M. C. Bottinger qu'il avait affaire à de l'acide triacétylgallique; point de fusion 165-166°.

L'examen des propriétés de ce corps permet de l'identifier avec l'acide diacétylgallique que j'ai préparé par la saponification aqueuse du véritable acide triacétylgallique. J'ai également démontré que ce corps perd par dessiccation à l'absolu 3.30 0/0 de son poids et répond à la formule :



point de fusion 162°.

D'autre part, Bottinger, en faisant réagir l'anhydride acétique sur l'acide gallique déshydraté et versant la liqueur dans l'eau, a

obtenu deux corps : une combinaison visqueuse insoluble, ne se solidifiant pas de suite, et une liqueur surnageante qui, décantée, laisse déposer contre les parois du vase une cristallisation en aiguilles prismatiques incolores du corps précédent. Au cours de mes recherches, j'avais observé ce phénomène et l'avais reconnu comme le résultat d'une saponification partielle de l'acide triacétylgallique sous l'influence de l'eau chargée d'acide acétique. C'est pourquoi j'ai signalé la nécessité de soumettre le dérivé triacétylique brut à une nouvelle acétylation et de n'employer pour le lavage que de l'eau très froide.

Quant à la combinaison visqueuse insoluble dans l'eau, après solidification et lavage, C. Bottinger croit pouvoir l'identifier avec le pentacétyltannin (?). Il constate sa moins grande solubilité dans l'alcool que le corps précédent et son point de fusion 151°.

Ce corps n'est point le pentacétyltannin, mais bien le véritable acide triacétylgallique obtenu par Hugo Schiff et que j'ai obtenu à l'état de pureté par cristallisation dans le toluène. Ce véhicule permet de le différencier facilement du pentacétyltannin qui, lui, est totalement insoluble (point de fusion 151°). Le pentacétyltannin fond d'après Schiff à 137°, j'ai trouvé 136°.

Je m'explique facilement les résultats obtenus par M. C. Bottinger, car je considère la méthode de dosage de l'acétyle par la magnésie, méthode que j'ai soumise à l'expérience, comme beaucoup moins rigoureuse et générale que le titrage direct de l'acide acétique obtenu par saponification et distillation, en présence d'un courant de vapeur d'eau, tel que je l'ai décrit dans la note à laquelle je fais allusion.

Je tiens encore à signaler le fait suivant : c'est que l'acide diacétylgallique ne colore pas les sels de fer et que cette absence de coloration, généralement admise comme signe de l'absence de groupes phénoliques libres n'est pas un phénomène isolé.

J'aurai l'occasion de revenir sur ce sujet dans une prochaine communication.

N° 183. — Composition quantitative des créosotes de bois de hêtre et de bois de chêne; par MM. A. BÉHAL et E. CHOAY.

Avant de passer à la détermination quantitative de la créosote de bois, il est nécessaire de définir ce que l'on entend par créosote de bois officinale. C'est là une notion indispensable et qui va nous montrer combien l'on est peu fixé sur les caractères physiques que l'on doit exiger d'une bonne créosote,

En France, la créosote doit bouillir de 200 à 210° et avoir une densité de 1067, à 15°.

En Allemagne, la créosote doit passer à la distillation de 205 à 220° avec un minimum de densité de 1070.

En Suisse, la créosote doit bouillir, d'après la pharmacopée de 1893, entre 200 et 220°.

En Roumanie, la pharmacopée de 1893 exige un point d'ébullition de 205° et une densité de 1037 à 1040 (1).

En Portugal, le point d'ébullition est de 203°, la densité est de 1037.

En Belgique, le point d'ébullition est de 203° et la densité de 1067.

Nous voyons combien les exigences des pharmacopées sont différentes. Afin de faire une étude qui comprit tous les corps contenus dans les diverses créosotes officinales, nous avons étudié la portion de la créosote passant de 200 à 220° et nous y avons joint l'étude de la portion 200-210° qui nous intéresse spécialement, puisqu'elle répond aux exigences du Codex français.

Avant de commencer ce travail, il importait, avant tout, d'avoir une créosote pure à l'abri de tout reproche.

M. Scheurer-Kestner, à qui nous sommes heureux d'adresser ici nos plus vifs remerciements, nous a donné une certaine quantité d'huile lourde de hêtre pure qui a suffi à nos expériences.

M. Barré nous a offert également une provision d'huile lourde de chêne.

Nous avons traité ces deux créosotes de la même façon et avec les mêmes appareils rectificateurs, de façon à rendre les produits comparables. Il est facile, en effet, de comprendre que la créosote étant un mélange hétérogène sera différente, quoique provenant d'une même huile lourde, suivant la puissance des appareils rectificateurs.

Méthode de préparation.

L'huile lourde provenant de la distillation du goudron de bois est acidulée avec de l'acide chlorhydrique et agitée avec l'eau, pour la débarrasser des composés basiques qu'elle renferme. La partie huileuse est décantée, puis dissoute dans la lessive de soude et additionnée d'une quantité d'eau assez considérable. Cette précaution est nécessaire, car les phénates alcalins retiennent, en dissolution concentrée, une certaine proportion de corps neutres. On

(1) Les chiffres demandés sont en réalité 1.37 à 1.40, mais il est patent que c'est là une erreur d'impression.

décante les huiles surnageantes. On épuise la solution alcaline au moyen du benzène, puis on décante le benzène et on fait passer dans la solution alcaline un courant de vapeur d'eau tant que le liquide qui distille possède une odeur forte.

Le liquide alcalin est traité par l'acide chlorhydrique, les phénols mis en liberté sont décantés et la solution aqueuse est épuisée au benzène. Celui-ci est distillé et le résidu de la distillation est réuni à l'ensemble des phénols.

On rectifie alors deux fois, en se servant d'une colonne Le Bel-Henninger à cinq boules et en recueillant, d'une part, ce qui passe de 200 à 210°, d'autre part, ce qui passe de 210 à 220°.

Dans le cas de la créosote de hêtre, pour 1000 grammes de la portion 200-210°, on obtient 367 grammes de la portion 210-220°.

La densité de la portion 200-210°, à 17°, est de 1085.

La densité de la portion 210-220°, à 15°, est de 1085.

La créosote de chêne 200-210° possède une densité de 1068 à 15°.

Nous avons procédé au dosage de ces différentes portions en nous servant de la méthode que nous avons décrite (*Bull. Soc. chim.*, mars 1893).

Voici les chiffres trouvés :

Créosote de hêtre pure passant de 200 à 210°.

| | |
|----------------------------|---------|
| Monophénols..... | 39.00 % |
| Gayacol..... | 26.48 |
| Créosol et homologues..... | 32.14 |
| Perte..... | 2.38 |

Créosote de hêtre pure passant de 200 à 220°.

(Obtenue par mélange de la portion 200-210° et 210-220°, dans le rapport de 1000 à 367 grammes.)

| | |
|----------------------------|---------|
| Monophénols..... | 39.00 % |
| Gayacol..... | 19.72 |
| Créosol et homologues..... | 39.98 |
| Perte..... | 1.30 |

En calculant la quantité de gayacol fournie par le rapport 1000 à 367 et en se basant sur l'analyse de la portion 200-210°, on voit que la portion 210-220° ne renferme pas de gayacol.

Créosote de chêne, 200 à 210°.

| | |
|----------------------------|---------|
| Monophénols..... | 55.00 % |
| Gayacol..... | 14.00 |
| Créosol et homologues..... | 31.00 |

La créosote de chêne se différencie donc de la créosote de hêtre par sa densité plus faible 1068, par sa richesse plus grande en monophénols et par sa teneur moindre en gayacol.

On peut aller plus loin et se demander quelles sont les proportions relatives des monophénols entrant dans la créosote. Mais ici nous perdons de notre précision. Les dosages précédents sont, en effet, aussi précis que possible, car, répétés sur plus de 4 kilogrammes de créosote, ils conduisent sensiblement aux mêmes résultats. Néanmoins, il nous paraît intéressant de faire connaître par quels procédés les chiffres ci-dessous ont été fournis.

Quand tout l'ensemble de la rectification des monophénols dans la recherche qualitative fut fait, nous avons pesé chacune des portions présentant un point fixe et nous avons partagé les portions intermédiaires de telle façon que la moitié de cette portion a été attribuée au phénol possédant le point d'ébullition le plus élevé, l'autre moitié au phénol possédant le point d'ébullition le moins élevé. C'est, pensons-nous, la meilleure façon de partager ces portions, qui sont devenues irréductibles par la distillation fractionnée, au moins dans les conditions de l'expérience.

En opérant de cette manière, on trouve que 100 parties de monophénols renferment en chiffres ronds :

| | |
|--------------------------------------|---------|
| Phénol ordinaire..... | 13.00 % |
| Orthocrésylol..... | 26.00 |
| Méta et paracrésylol..... | 29.00 |
| Ortho-éthylphénol..... | 9.00 |
| Métaxylénol 1.2.3..... | 5.00 |
| Métaxylénol 1.3.5..... | 2.50 |
| Phénols divers non caractérisés..... | 15.50 |
| | <hr/> |
| | 100.00 |

Nous pouvons maintenant transporter ces résultats dans ceux fournis par la créosote de hêtre 200-210°.

Et pour cela, arrondissant les chiffres trouvés plus haut pour cette dernière, nous arrivons aux nombres suivants qui peuvent être considérés comme une moyenne :

| | |
|----------------------------|---------|
| Monophénols..... | 40.00 % |
| Gayacol..... | 25.00 |
| Créosol et homologues..... | 35.00 |

Décomposons les 40 0/0 de monophénols trouvés en nous basant

sur la répartition de 100 parties de monophénols. Nous avons alors la composition centésimale suivante :

| | |
|----------------------------|--------|
| Phénol ordinaire..... | 5.20 % |
| Orthocrésylol..... | 10.40 |
| Méta et paracrésylol..... | 11.60 |
| Ortho-éthylphénol..... | 3.60 |
| Métaxylénol 1.3.4..... | 2.00 |
| Métaxylénol 1.3.5..... | 1.00 |
| Phénols divers..... | 6.20 |
| Gayacol..... | 25.00 |
| Créosol et homologues..... | 35.00 |
| | <hr/> |
| | 100.00 |

Il n'est pas sans intérêt de remarquer combien les phénomènes d'entraînement sont considérables dans la rectification de la créosote; on trouve, en effet, dans la créosote 200-210°, 5 0/0 de phénol qui bout vers 179°, c'est-à-dire 20° plus bas que la créosote, et, d'autre part, 35 0/0 de créosol et de ses homologues. Or, le créosol bout vers 220°, c'est-à-dire 10° plus haut que la créosote analysée. Ceci nous explique pourquoi la distillation fractionnée directe de la créosote ne donnait pas et n'avait pas donné de bons résultats à Marasse.

En résumé, la créosote de hêtre est plus riche en gayacol que la créosote de chêne; celle-ci possède une densité moindre due à sa teneur plus grande en monophénols, et cette même teneur en monophénols doit la rendre plus caustique, la causticité de la créosote étant due essentiellement aux monophénols.

Nous ferons remarquer combien ces analyses donnent des résultats tout différents de ceux que l'opinion courante sur la composition de la créosote pouvait faire attendre. On croyait, en effet, que la créosote était essentiellement constituée par du gayacol et en renfermait de 60 à 90 0/0, le reste étant constitué par du créosol et un peu de monophénols.

En terminant, disons un mot des exigences des diverses pharmacopées. Il est d'abord évident, *à priori*, que c'est faire une erreur que d'exiger pour la créosote un point d'ébullition fixe, comme le demandent les pharmacopées belge, portugaise et roumaine. La créosote étant un mélange essentiellement variable ne peut pas passer à la distillation à point fixe. On observe, de plus, des incompatibilités absolues; par exemple, dans la pharmacopée roumaine, où la densité exigée est de 1037 à 1040, avec un point d'ébullition de 205°; or, il est impossible d'obtenir un tel produit

à moins qu'on ne le prive, au préalable, de son gayacol ; en effet, soit avec la créosote de hêtre, soit avec la créosote de chêne, le produit passant à 205° possède une densité toujours supérieure à 1070. De même, la pharmacopée russe indique, comme point d'ébullition du gayacol, 200-201°, et prescrit de recueillir, comme créosote, ce qui passe de 205 à 220°. Elle mentionne la présence du gayacol dans la créosote. Or, si le point d'ébullition de ce dernier était de 200°, les prescriptions de la pharmacopée conduiraient à éliminer le gayacol de la créosote.

Quels sont les caractères simples permettant d'avoir une créosote de bon aloi répondant au Codex français. Indépendamment de la solubilité complète dans la soude étendue, en demandant une densité d'au moins 1080 et un point d'ébullition de 200 à 210°, on sera sûr d'avoir un bon produit, à condition toutefois que celui-ci soit neutre. Il est évident, comme l'ont montré nos expériences, que, de cette façon, on élimine une grande partie du créosol et de ses homologues, alors que le premier de ces corps possède, comme l'a indiqué récemment M. le Dr Gilbert, une activité manifeste.

Si l'on voulait conserver ces composés, il faudrait prendre la créosote de 200 à 225° et exiger une densité d'au moins 1080 ; mais ici la densité ne suffirait plus pour nous indiquer si la créosote a été dégayacolée.

En effet, la portion 210-220° possède, comme nous l'avons prouvé, une densité de 1085, tout en ne renfermant pas de gayacol. On pourrait donc, en additionnant ce produit de quelques portions inférieures, se trouver dans les conditions requises et avoir cependant un produit défectueux.

Dans ce cas, il faudrait recourir au procédé d'analyse complète que nous avons indiqué.

**N° 184. — Sur la picéine, glucoside des feuilles du sapin
épicéa (*pinus picea*); par M. TANRET.**

La précipitation des glucosides par des sels neutres, suivie d'un traitement par des solvants appropriés, est un mode de préparation que j'ai précédemment indiqué pour les vincétoxines et l'aurantiamarine (1). Ce procédé est susceptible d'une certaine généralisation : appliqué, en effet, aux feuilles du sapin épicéa (*pinus picea*), il vient encore de me permettre d'en retirer plusieurs glucosides nouveaux, dont l'un, la *picéine*, fera l'objet de cette note.

(1) *Comptes rendus*, t. 100 et 102.

Préparation. — Des ramilles de sapin finement hachées sont traitées par de l'eau bouillante additionnée de bicarbonate de soude à raison de 5 grammes par kilogramme de ramilles. Après quelques instants d'ébullition et une macération de vingt-quatre heures, on précipite la liqueur successivement par l'extrait de saturne et l'acétate de plomb ammoniacal, en ne gardant que le dernier précipité qu'on décompose par l'acide sulfurique; puis, après filtration et neutralisation exacte par la magnésie, on évapore en sirop clair. On dissout dans celui-ci encore chaud le tiers de son poids de sulfate de magnésie, puis on l'épuise avec de l'éther acétique. Quand ce dernier, chargé de glucosides, s'est éclairci, soit par un repos suffisant, soit à la suite d'une forte agitation avec du bicarbonate de soude, on le distille; on reprend le résidu par de l'alcool, on l'évapore de nouveau à siccité pour chasser complètement l'éther, puis on le redissout ou simplement même on le délaye, selon les cas, dans son poids d'alcool absolu chaud. La liqueur ne tarde pas à se prendre en une masse pâteuse qu'on essore à la trompe et qu'on lave à l'alcool absolu. Celui-ci entraîne en solution un ou plusieurs glucosides amorphes (dont l'étude sera faite ultérieurement). Quant au résidu laissé par l'alcool, on le redissout dans l'alcool absolu bouillant ou dans l'eau bouillante. Par refroidissement, la solution abandonne une superbe cristallisation de *picéine*.

Le rendement en picéine est fort variable. Il a été de 3 grammes par kilogramme de ramilles au mois de février, époque à laquelle j'ai commencé ces recherches. Au commencement de mai, au moment de l'apparition des nouvelles feuilles, il n'était plus que de 0^{re},50, mais à aucune époque comprise dans cet intervalle je n'en ai rencontré dans le bois ou l'écorce. Il y a là une question de physiologie végétale à élucider. J'ajouterai que les sapins mis en œuvre étaient âgés de 8 à 10 ans.

Je n'ai encore pu retirer de picéine des feuilles du pin maritime et du pin rouge d'Autriche.

Composition. — La picéine cristallise dans l'eau avec une molécule d'eau. Sa composition est représentée par la formule $C^{14}H^{10}O^7.H^2O$. Séchée à 100°, elle a donné à l'analyse les résultats suivants :

| | Trouvé. | | Calculé
pour $C^{14}H^{10}O^7.H^2O$. |
|--------|---------|-------|--|
| | I. | II. | |
| C..... | 56.32 | 56.38 | 56.37 |
| H..... | 6.20 | 6.28 | 6.04 |

| | |
|-----------------------|---------------------|
| I. Matière | 0,332 ^{gr} |
| Acide carbonique..... | 0,686 |
| Eau | 0,186 |
| II. Matière | 0,3180 |
| Acide carbonique..... | 0,6575 |
| Eau..... | 0,1805 |

La picéine cristallisée dans l'eau et séchée pendant plusieurs jours à l'air a perdu 6.1 0/0 de son poids sur l'acide sulfurique; la perte d'eau n'a pas augmenté à 130°. Le calcul exige 5,69. Un autre échantillon exposé à l'air pendant un mois à température de 17-21° n'a perdu que 4.2 0/0: il avait commencé à se déshydrater. La picéine anhydre ne reprend pas d'eau à l'air. Elle cristallise anhydre dans l'alcool absolu.

Propriétés physiques. — La picéine cristallise en aiguilles prismatiques soyeuses, solubles dans 1 partie d'eau bouillante et dans 50 parties à 15°; dans 20 parties d'alcool à 70°, 68 parties à 90° et 534 parties d'alcool absolu à froid (15°); 33 parties d'alcool absolu bouillant et 123 parties d'éther acétique à 15°. Elle est insoluble dans l'éther et dans le chloroforme. Sa saveur est amère.

La picéine est lévogyre: $\alpha_D = -84^\circ$ en solution dans l'eau et $\alpha_D = -78^\circ$ en solution dans l'alcool à 70°.

Avec l'eau..... $p = 2^{\text{gr}}, 50$; $v = 60^{\text{cc}}$; $a = -7^\circ, 00$; $t = 35^\circ$
 Avec l'alcool..... $p = 1^{\text{gr}}, 00$; $v = 25^{\text{cc}}$; $a = -6^\circ, 30$; $t = 15^\circ$

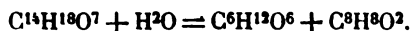
La picéine anhydre fond à 194° (Bloc de Maquenne).

Bien que peu soluble dans l'eau froide, la picéine s'y dissout néanmoins abondamment en présence des glucosides amorphes qui l'accompagnent dans les feuilles d'épicéa. J'ai déjà signalé un fait semblable pour la vincétoxine insoluble et l'hespéridine qui ont respectivement pour solvants naturels la vincétoxine soluble et l'aurantiamarine.

Réactions. — Si on maintient quelques jours à 50-55° une solution de picéine additionnée d'émulsine, on voit le pouvoir rotatoire gauche diminuer peu à peu, puis passer à droite. Quand il devient stationnaire, on porte la liqueur à l'ébullition; on filtre, puis après refroidissement on l'agite à plusieurs reprises avec de l'éther jusqu'à épuisement complet. Distillant alors l'éther on a comme résidu un produit cristallisé le *picéol* ($C^8H^8O^2$) tandis que la solution aqueuse évaporée à son tour donne du *glucose*. Celui-ci s'obtient facilement cristallisé en traitant le glucose souillé d'émulsine par l'alcool à 95° bouillant, évaporant puis redissolvant le résidu

dans l'eau; cette solution abandonnée à elle-même ne tarde pas à cristalliser en choux-fleurs. Ce glucose est dextrogyre : ($a_D = -48^\circ$), réducteur et fermentescible. C'est donc du glucose ordinaire.

La picéine éprouve le même dédoublement quand on la chauffe avec les acides étendus. Dans les deux cas la picéine se dédouble selon l'équation :



Les rendements obtenus ont été presque théoriques.

I. 4^{gr},88 de picéine anhydre et 0^{gr},35 d'émulsine dans 100 gr. d'eau pendant quatre jours à 50-55° ont donné : 2^{gr},093 de picéol, soit 42.88 0/0.

II. 5 grammes de picéine et d'émulsine, etc., ont donné : 2^{gr},28 de picéol, soit 45.6 0/0.

Le glucose des 2 opérations réunies séché à 120° pesait 6^{gr},7. Il était souillé d'émulsine imparfaitement coagulée.

III. 8 grammes de picéine anhydre, avec 100 grammes d'eau et 3 grammes SO⁴H². Après cinq heures à 100°, traitement par l'éther et élimination de l'acide sulfurique par le baryte, on a obtenu : 3^{gr},315 de picéol (soit 41.4 0/0) et 4^{gr},81 de glucose anhydre (soit 60.1 0/0).

Le calcul exige : picéol 45.63 et glucose 61.07 0/0.

Projetée en petite quantité dans l'acide sulfurique concentré, la picéine s'y dissout avec une coloration brun rougeâtre à peine sensible. Or, on sait que des traces de coniférine donnent avec l'acide sulfurique une coloration violette intense. On a donc là une réaction différentielle des deux glucosides des plus nettes.

Le sulfate de magnésie précipite la picéine de ses solutions sans s'y combiner. Le précipité est constitué par des aiguilles microscopiques.

La picéine n'est précipitée ni par le tannin, ni par le sous-acétate de plomb. Elle donne avec l'acétate de plomb ammoniacal un précipité qui, lavé à l'eau contenant 10 0/0 d'AzH³ et séché à 100°, répond à la formule C¹⁴H¹⁴Pb³O⁷.

Pour 1 gramme de sel de plomb, on a obtenu 0^{gr},865 SO⁴Pb, soit 58.95 PbO 0/0; calculé 58.41.

La picéine chauffée avec 5 à 6 fois son poids d'anhydride acétique et un fragment de chlorure de zinc donne un éther cristallisé, insoluble dans l'eau, légèrement soluble dans l'éther et très soluble dans l'alcool bouillant. Il fond à 170°. Sa saponification par

les alcalis étendus est très difficile. Cet éther répond à la formule $(C^{14}H^{10}O^3)(C^2H^4O^2)^4$.

| | Trouvé. | Calculé. |
|-----------------------|---------|---------------------|
| C..... | 56.44 | 56.65 |
| H..... | 5.87 | 5.58 |
| Matière..... | | ^{gr} 0,320 |
| Acide carbonique..... | | 0,663 |
| Eau..... | | 0,170 |

La picéine est donc tétratomique.

Picéol. — Le picéol cristallise dans l'eau en fines aiguilles anhydres, solubles dans 100 parties d'eau à 22° et 14 parties à 100°. Cette dernière solution en refroidissant le laisse déposer en gouttelettes qui peu à peu se transforment en cristaux. Il est très soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme. Contrairement à ce qui se passe pour la coniférine et l'alcool coniférylique, le picéol obtenu par l'action des acides cristallise tout aussi bien que celui que donne l'émulsine.

Le picéol fond à 109°. A cette température il émet déjà d'abondantes vapeurs.

Le picéol a pour formule $C^8H^8O^2$.

| | Trouvé. | Calculé. |
|-----------------------|---------|---------------------|
| C..... | 70.80 | 70.59 |
| H..... | 6.15 | 5.88 |
| Matière..... | | ^{gr} 0,346 |
| Acide carbonique..... | | 0,899 |
| Eau..... | | 0,192 |

Le picéol donné avec le perchlorure de fer, une coloration violette qui disparaît par une addition d'alcool. Il se dissout dans les carbonates alcalins sans en déplacer l'acide carbonique; avec les alcalis caustiques il forme des composés cristallisés décomposables par l'acide carbonique mais non par l'eau. Pour les préparer on sature du picéol une solution alcaline, on l'épuise par l'éther pour enlever le picéol en excès, puis on met à évaporer sur la chaux. Ces composés répondent aux formules $(C^8H^8O^2)^2BaO$ et $(C^8H^8O^2)KHO$.

I. 0^{gr},216 KHO s'était ainsi combiné à 0^{gr},533 picéol, ce qui donne pour le sel formé 28.83 KHO 0/0. La formule $(C^8H^8O^2)KHO$ en exige 29,16. Le sel obtenu séché à 100° pesait 0^{gr},803.

II. 10 centimètres cubes d'eau de baryte contenant 0^{gr},316 BaO ont été saturés de picéol, puis épuisés par de l'éther. La solution évaporée a laissé un résidu de 0^{gr},887 contenant 35.62 0/0 BaO. La formule $(C^8H^8O^2)^2BaO$ en exige 36.

Le picéol se combine aussi aux acides pour former des éthers : son éther acétique est liquide et son éther benzoïque cristallisé. Ce dernier se prépare en traitant le picéol par la soude et le chlorure benzoïque; on le purifie en le faisant recristalliser dans l'alcool. Cet éther fond à 134°; sa composition peut être représentée par la formule $(C^6H^6O)(C^7H^6O^2)$.

| | Trouvé. | | Calculé
pour $(C^6H^6O)(C^7H^6O^2)$. |
|-----------------------|---------|-------|--|
| | I. | II. | |
| C..... | 74.61 | 74.79 | 75.00 |
| H..... | 5.29 | 5.49 | 5.00 |
| I. Matière..... | | | 0,2475 |
| Acide carbonique..... | | | 0,6770 |
| Eau..... | | | 0,1185 |
| II. Matière..... | | | 0,256 |
| Acide carbonique..... | | | 0,702 |
| Eau..... | | | 0,120 |

Le picéol est donc un phénol mono-atomique. J'ajouterai que son oxydation par le permanganate de potasse ou l'acide chromique ne m'a rien donné de net, pas plus que son hydrogénation par l'amalgame de sodium. Avec l'acide azotique il a donné de l'acide picrique. Chauffé avec de l'acide iodhydrique il n'a pas donné d'iode de méthyle ou d'éthyle, mais des produits iodés à odeur intense de phénol. Cette réaction éloigne donc sa constitution de celle de la vanilline $C^8H^8O^3$.

**N° 185. — Sur une nouvelle glucosane, la lévoglucosane;
par M. TANRET.**

L'action de la baryte sur la picéine est particulièrement intéressante. Alors, en effet, que les acides, de même que l'émulsine, dédoublent ce glucoside, avec fixation d'eau, en picéol et glucose, c'est au contraire un anhydride du glucose ou glucosane que je viens d'obtenir en le traitant à 100° par l'eau de baryte. J'ai reconnu, de plus, que cette réaction n'est pas exclusive à la picéine et que d'autres glucosides, comme la salicine et la conitérine, la donnent également. Ainsi se trouvent vérifiées les vues de M. Berthelot sur les glucosides, quand, en 1860, dans sa *Chimie fondée sur la synthèse* (1), leur étendant la théorie des mannitannides qu'il venait d'établir, il en faisait dériver une partie, non plus du

(1) BERTHELOT, *Chimie fondée sur la synthèse*, t. 2, p. 276.

glucose, mais des glucosanes dont, disait-il, « la formation doit être recherchée à l'avenir ».

La nouvelle glucosane diffère par ses propriétés physiques, le sens de son pouvoir rotatoire notamment, de la glucosane dextrogyre qui se forme quand on maintient pendant quelque temps le glucose à 170°. Je l'appellerai donc, pour l'en distinguer, *lévogluco-*
cosane.

Préparation. — Pour préparer la lévoglucosane avec la picéine, on chauffe le glucoside en matras scellé, pendant quatre heures, à 100°, avec vingt fois son poids d'eau de baryte; on précipite ensuite la baryte par CO_2 , on filtre chaud et, après avoir enlevé le picéol par plusieurs agitations avec de l'éther, on concentre la liqueur aqueuse. Quand elle est arrivée en consistance d'extrait, on l'épuise par l'éther acétique bouillant; celui-ci, distillé à son tour, laisse comme résidu la lévoglucosane cristallisée. On la purifie en la faisant recristalliser dans l'eau.

La réaction est beaucoup plus pénible avec la coniférine et la salicine: ainsi cette dernière a pu être chauffée pendant sept heures à 100° avec de l'eau de baryte, sans donner sensiblement de lévoglucosane. Il faut, pour les dédoubler, employer deux et trois fois plus de baryte que n'en contient l'eau de baryte saturée à froid, et, de plus, prolonger l'ébullition trente à quarante heures. Le reste du traitement est le même qu'avec la picéine. Si toutefois il reste de la coniférine ou de la salicine non dédoublée, on la sépare en partie en reprenant par le moins d'eau froide possible le résidu laissé par l'éther acétique, les glucosides étant bien moins solubles que la glucosane. Mais ce n'est que difficilement et à la suite de cristallisations répétées qu'on arrive à avoir de la lévoglucosane bien exempte de coniférine ou de salicine, ce qu'on reconnaît à ce qu'elle se dissout alors sans coloration dans l'acide sulfurique.

La quantité de lévoglucosane obtenue avec la picéine est théorique. Il n'en est pas de même avec la coniférine et la salicine: une partie se détruit sous l'influence prolongée de la baryte bouillante et l'on n'a plus que de 20 à 40 0/0 du rendement prévu.

J'ajouterai que, dans cette réaction de la baryte sur la picéine, la coniférine et la salicine, il se produit, en même temps que la lévoglucosane, du picéol, de l'alcool coniférylique et de la saligénine, mais accompagnés d'autres dérivés qu'il reste encore à étudier.

Composition. — La composition centésimale de la lévoglucosane est celle d'un anhydride du glucose. D'autre part le raoultage de

sa solution aqueuse lui assigne un poids moléculaire voisin de 162. La lévoglucosane a donc pour formule $C^6H^{10}O^5$:

| | Trouvé. | | | Calculé
pour $(C^6H^{10}O^5)$. |
|--------|---------|-------|-------|------------------------------------|
| | I. | II. | III. | |
| C..... | 44.57 | 44.63 | 44.22 | 44.44 |
| H..... | 6.28 | 6.35 | 6.32 | 6.18 |

I. — *Lévoglucosane obtenue avec la picéine.*

| | |
|-----------------------|----------------------|
| Matière..... | 0,3325 ^{gr} |
| Acide carbonique..... | 0,5440 |
| Eau..... | 0,1885 |

II. — *Lévoglucosane obtenue avec la salicine.*

| | |
|-----------------------|----------------------|
| Matière..... | 0,3495 ^{gr} |
| Acide carbonique..... | 0,5720 |
| Eau..... | 0,2000 |

III. — *Lévoglucosane obtenue avec la coniférine.*

| | |
|-----------------------|----------------------|
| Matière..... | 0,3385 ^{gr} |
| Acide carbonique..... | 0,5490 |
| Eau..... | 0,1930 |

Pour la cryoscopie on a $P = 10^{\text{gr}}, 63$; $(C = 1^{\circ}, 175)$

D'où : $M = \frac{TP}{C} = 166.8$. Calculé : 162.

Propriétés physiques. — La lévoglucosane cristallise en magnifiques cristaux anhydres, extrêmement solubles dans l'eau et l'alcool. Elle se dissout à 22° dans moins de son poids d'eau; 1,3 p. d'alcool à 60°; 5,8 p. d'alcool à 90°; 19,6 p. d'alcool absolu et 24 parties d'éther acétique. Elle est aussi légèrement soluble dans l'éther, soit dans 1360 parties à 23°.

La lévoglucosane fond à 178° et se sublime lentement quand on la maintient en fusion dans le vide. Elle est lévogyre et a un pouvoir rotatoire voisin de $a_D = -66^{\circ}, 6$ en solution aqueuse à 10 0/0. Ce pouvoir ne baisse que peu avec la dilution ($a_D = -66^{\circ}$ en solution à 1/44); il s'élève légèrement avec la concentration de la solution et monte à $a_D = -71^{\circ}, 5$ pour une solution contenant 50 parties de lévoglucosane pour 100 centimètres cubes. Avec l'al-

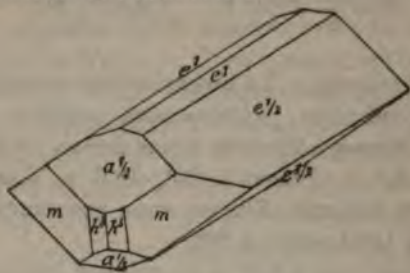
côol absolu on a trouvé $a_D = -70^{\circ},5$ et avec l'éther acétique $a_D = -77^{\circ}$.

- I. $p = 2^{\text{sr}}$. Lévoglucothane obtenue avec la picéine; $v = 20^{\text{cc}}$; $a = -13^{\circ},36$.
D'où $a_D = -66^{\circ},80$.
- II. $p = 2^{\text{sr}}$. Lévoglucothane obtenue avec la coniférine; $v = 20^{\text{cc}}$;
 $a = -13^{\circ},33$. D'où $a_D = -66^{\circ},61$.
- III. $p = 2^{\text{sr}}$. Lévoglucothane obtenue avec la salicine; $v = 20^{\text{cc}}$; $a = -13^{\circ},5$.
D'où $a_D = -67^{\circ},34$.
- IV. $p = 3^{\text{sr}}$; $v = 6^{\text{cc}}$; $a = -71^{\circ},5$. D'où $a_D = -71^{\circ},5$.
- V. $p = 0^{\text{sr}},50$; $v = 22^{\text{cc}}$ eau; $a = -3^{\circ}$. D'où $a_D = -66^{\circ}$.
- VI. Avec l'alcool absolu, on a obtenu $a_D = -70^{\circ},5$. $p = 0^{\text{sr}},39$; $v = 10^{\text{cc}}$;
 $a = -5^{\circ},6$; $t = 22^{\circ},5$.
- VII. Avec l'éther acétique, on a obtenu $a_D = -77^{\circ}$. $p = 0^{\text{sr}},357$;
 $v = 10^{\text{cc}}$; $a = -5^{\circ},5$; $t = 23^{\circ}$.

Le pouvoir rotatoire de la lévoglucosane est indépendant de la durée de la solution; il ne varie pas non plus sensiblement avec la température.

La lévoglucosane a une densité de 1,59. Sa saveur est légèrement sucrée. Ses cristaux ont un aspect absolument caractéristique qui les rend reconnaissables à simple vue; ils peuvent atteindre plusieurs centimètres. M. Wyruboff, qui a bien voulu les examiner, les a trouvés orthorhombiques; il en a fait la description suivante :

Lévoglucosane. — Les cristaux présentent des faces peu planes, les mesures sont donc fort médiocres.



Leur forme est orthorhombique avec les paramètres

$$1,0164 : 1 : 0,5674,$$

ou très sensiblement :

$$1 : 1 : \sqrt{\frac{1}{3}}.$$

Faces observées :

$m(110) h^3(210)$, $a^{1/2}(201)$, $e^1(011)$ et $e^{1/2}(021)$.

| Angles. | Calculés. | Trouvés. |
|-----------------------------------|-----------|----------|
| $mm(1\bar{1}0\ 110)$ | 89° 4' | " |
| $h^3 h^3(2\bar{1}0\ 210)$ | 126,8 | " |
| $h^3 e^{1/2}(210\ 021)$ | 109,52 | 109° 40' |
| $a^{1/2} a^{1/2}(201\ 201)$ | 83,42 | " |
| $a^{1/2} m(201\ 110)$ | 121,30 | " |
| $a^{1/2} e^{1/2}(201\ 021)$ | 116,10 | 116,4 |
| $a^{1/2} e^1(201\ 011)$ | 125,28 | 125,10 |
| $e^{1/2} e^{1/2}(021\ 021)$ | " | 82,46 |
| $e^{1/2} m(021\ 110)$ | " | 122,20 |
| $e^{1/2} e^1(021\ 011)$ | 160,57 | 161,08 |

Plan des axes optiques parallèle à $h^1(100)$. Bissectrice aiguë négative perpendiculaire à $p(001)$. Biréfringence pas très forte. Dispersion très nette avec $\rho < \nu$, $2E_j = 71^\circ 45'$.

Propriétés chimiques. — La lévoglucosane ne réduit pas la liqueur de Fehling et ne fermente pas avec la levure de bière. Mais si on la chauffe avec les acides étendus, elle s'hydrate et se transforme en glucose ordinaire, dextrogyre, réducteur et fermentescible. Cette hydratation est assez lente : avec l'acide sulfurique à 3 0/0 elle demande près de quatre heures à 100° pour être complète.

EXPÉRIENCE. — Après quatre heures de chauffe en tube scellé de 1 gramme de lévoglucosane avec 0^{gr},75 d'acide sulfurique et eau quantité suffisante pour 22^{cc},5, on a trouvé pour la liqueur refroidie : $\alpha = +5^\circ$, ce qui donne pour le pouvoir rotatoire du glucose formé

$$\alpha_p = \frac{22.5 \times 5}{1.11 \times 2} = 50^\circ,6.$$

L'émulsine est sans action sur la lévoglucosane.

La lévoglucosane n'est précipitée ni par le sous-acétate, ni par l'acétate de plomb ammoniacal. Ses solutions dissolvent abondamment la chaux et la baryte; on n'a pu en obtenir de composés définis.

Ether benzoïque de la lévoglucosane. — La lévoglucosane ne se dissout pas à froid dans le chlorure benzoïque; à chaud elle charbonne. On l'a donc éthérifiée par le même procédé que le picéol légèrement modifié. Pour cela on l'a dissoute dans son poids d'eau, on a ajouté 6 parties de chlorure benzoïque, puis on a agité fortement en ajoutant goutte à goutte une solution concentrée de

soude jusqu'à léger excès. Le mélange s'échauffe fortement et l'éther formé ne tarde pas à se prendre en masse.

Cet éther benzoïque est insoluble dans l'eau et très peu soluble dans l'alcool et l'éther, aussi est-il difficile à purifier. Cet éther est pulvérulent et fond à 194°. Sa composition a une composition voisine de celle d'un éther triatomique :

| | Trouvé. | |
|--------|---------|-------|
| | I. | II. |
| C..... | 66.91 | 67.68 |
| H..... | 4.98 | 4.93 |

I. Produit simplement lavé à l'eau et à l'éther.

II. Produit redissous dans l'éther.

Le calcul exige pour un éther triatomique $C=68.37$ et $H=4.64$.

Ether acétique de la lévoglucosane. — Cet éther est très soluble à chaud dans l'éther éthylique et l'alcool; il cristallise en belles aiguilles et est, par conséquent, très facile à purifier.

On l'obtient en chauffant la lévoglucosane avec 5 à 6 fois son poids d'anhydride acétique et un fragment de chlorure de zinc. On retire du feu dès que la réaction commence, puis quand elle a cessé d'elle-même on porte la liqueur à l'ébullition pendant quelques minutes, on la laisse refroidir et on la verse dans 20 à 30 fois son poids d'eau. Après neutralisation avec de la soude étendue, on agite avec de l'éther. Celui-ci distillé laisse un résidu qu'on reprend par une petite quantité d'éther ou d'alcool chaud; par refroidissement l'éther acétique de la lévoglucosane se sépare en fines aiguilles. Cet éther fond à 107-108°. En solution alcoolique il a pour pouvoir rotatoire $\alpha_D = -45^\circ,5$.

Cet éther de la lévoglucosane est triatomique. C'est ce qui ressort de son analyse élémentaire et de la quantité d'acide acétique qu'il donne après avoir été saponifié.

| | Trouvé. | Calculé pour |
|-----------------------|---------|---------------------------------|
| | | $C^6(H^{10}O)_2(C^2H^4O^2)^2$. |
| C..... | 49.84 | 50.00 |
| H..... | 5.73 | 5.55 |
| Matière..... | | ^{gr} 0,342 |
| Acide carbonique..... | | 0,625 |
| Eau..... | | 0,177 |

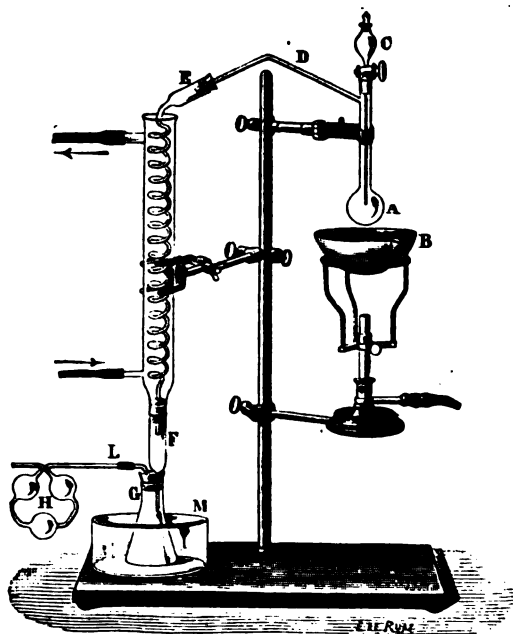
2 grammes d'éther et 110 centimètres cubes d'eau de baryte titrant 16^{cc},5 SO_4H^2 à 9.73 0/0 ont été chauffés à 100° en matras scellé. Après quatre heures la saponification était complète, comme

l'a montré un essai fait sur une partie de la liqueur chauffée quatre nouvelles heures. Le titre en acide sulfurique était tombé à $6^{\circ},18$; soit disparu $10^{\circ},32$, qui correspondent à $1^{\text{er}},004 \text{ SO}^4\text{H}^2$ ou $1^{\text{er}},229 \text{ C}^2\text{H}^4\text{O}^2$. Soit 61.5 acide acétique 0/0; calculé 62.43 .

La lévoglucosane, anhydride du glucose, est donc en même temps alcool triatomique.

N° 186. — Sur le dosage du bore; par M. Henri MOISSAN.

Au début de notre étude sur le bore et ses composés, nous avons été amené à reprendre les différentes méthodes de dosage du bore. Celle qui nous a fourni les meilleurs résultats et qui nous a présenté le plus de généralité, est la méthode de Gooch, fondée sur



l'action de l'alcool méthylique sur l'acide borique. Nous avons modifié ce procédé de façon à le rendre plus rapide et à éviter les causes d'erreur dues aux pertes par volatilisation de petites quantités d'acide borique. L'appareil dont nous nous servons est représenté par la figure ci-contre.

Description de l'appareil. — Le ballon A est fermé par un bouchon de verre rodé, faisant corps avec un entonnoir à robinet C

dont le tube effilé vient descendre jusqu'au milieu du ballon. Ce tube s'engage, au moyen d'un bouchon en caoutchouc, dans l'entonnoir E d'un serpentín de verre entouré d'un courant d'eau froide. A la partie inférieure, un bouchon en caoutchouc, percé de deux trous, porte un petit tube en entonnoir F fixé au tube du réfrigérant et un tube recourbé à angle droit L. Ce bouchon s'adapte sur une fiole en verre de Bohême G de 125 centimètres cubes environ, placée au milieu d'un cristalliseur M rempli d'eau très froide. Le tube L se trouve relié à un tube à boules H contenant une solution aqueuse d'ammoniaque au cinquième.

Enfin, au-dessous du ballon A se trouve une capsule contenant un brûleur de Bunsen, de façon à former un bain-marie mobile permettant de chauffer momentanément le ballon A.

Théorie du dosage. — Le bore doit être au préalable amené sous forme d'acide borique. On y réussit le plus souvent en traitant le corps à analyser par l'acide azotique en tube scellé. Le mélange d'acide borique et d'acide azotique est introduit dans le ballon. On entraîne l'acide borique par l'alcool méthylique pur et l'on condense le mélange liquide dans le verre de Bohême. Les vapeurs sont arrêtées par l'ammoniaque, que l'on réunit au liquide du verre de Bohême après la distillation. Ce liquide est versé sur un poids connu de chaux pure hydratée, pesée au préalable à l'état anhydre et contenue dans un creuset de platine. Après un quart d'heure de contact, on évapore au bain-marie à une température voisine de 70°; on calcine et l'on pèse de nouveau. Il s'est fait du borate de chaux. L'augmentation du poids donne l'anhydride borique. Un simple calcul indique la quantité de bore.

Pratique de l'expérience. — Après avoir introduit dans le ballon l'acide borique ou le borate avec la plus petite quantité de liquide possible, on ajoute 1 centimètre cube d'acide azotique et l'on distille à sec. Le ballon est retiré du bain-marie et on laisse tomber par l'entonnoir 10 centimètres cubes d'alcool méthylique, puis l'on distille de nouveau. Cette opération est répétée quatre fois et en ayant bien soin de distiller à sec avant l'addition d'une nouvelle dose d'alcool. Finalement on introduit dans l'appareil 1 centimètre cube d'eau distillée et 1 centimètre cube d'acide azotique. On distille comme précédemment et l'on fait à nouveau trois épuisements successifs par l'alcool méthylique.

Lorsque l'on suppose que tout l'acide borique est entraîné, on soulève le bouchon du verre de Bohême et l'on recueille, sur une fine laníère de papier, une goutte de l'alcool qui distille. Approché d'une flamme, cet alcool ne doit plus brûler avec une coloration

verte. Cet essai est très sensible et permet de reconnaître d'une manière certaine la fin de l'opération. S'il y a encore une légère coloration verte, on ajoute sur le résidu du ballon 0^{gr},5 d'acide azotique et 5 centimètres cubes d'alcool méthylique; on distille une dernière fois. L'alcool ne doit plus donner aucune coloration à la flamme.

Les vapeurs et les gouttelettes entraînées mécaniquement, sont arrêtées par la solution ammoniacale du tube à boules. Ce dispositif est très-important; les pertes étant notables si on le supprime. Il est également important que la paroi du ballon qui se trouve au-dessus du niveau du liquide alcoolique ait une température supérieure au point d'ébullition de l'alcool méthylique; on évite ainsi les soubresauts. Le col du ballon est assez long, ainsi que le tube courbé en col de cygne, afin d'éviter les entraînements dus aux soubresauts dont nous venons de parler, qu'il est parfois difficile d'empêcher.

Lorsque l'opération est terminée, on réunit l'ammoniaque du tube à boules au liquide distillé et on verse le tout sur de la chaux éteinte contenue dans un creuset de platine en agitant vivement. Si le liquide est encore très acide, il est nécessaire d'entourer le creuset d'eau glacée pour éviter son échauffement.

On laisse en contact un quart d'heure, on s'assure de l'alcalinité du mélange, puis on évapore au bain-marie à une température inférieure au point d'ébullition de l'alcool méthylique. Cette partie de l'opération est assez longue et doit être surveillée avec soin. La masse est ensuite desséchée à une température de plus en plus élevée; on calcine au chalumeau le creuset de platine, d'abord muni de son couvercle, et enfin ouvert. Le refroidissement se fait dans un dessiccateur à chaux vive et l'on pèse. Après une nouvelle calcination le poids doit rester constant. L'augmentation de poids fournit la base en anhydrique borique.

La chaux employée dans cette opération doit être préparée dans le creuset même et d'une façon spéciale. On a calciné au préalable de l'azotate de chaux pur, de façon à ne pas produire sa décomposition complète et à former un azotate basique facile à manier et à conserver. C'est ce composé que l'on transforme en temps utile en chaux vive. On reconnaît que la transformation est complète, grâce à la constance de la pesée après plusieurs calcinations. Il faut employer un grand excès de chaux; pour 0^{gr},5 d'acide borique, notre creuset de platine contenait de 8 grammes à 10 grammes de chaux.

Résultats. — Ce procédé d'analyse, qui est encore assez long et assez délicat, nous a donné des chiffres très concordants. C'est

grâce à lui que nous avons pu doser le bore dans un grand nombre de composés, et nous ne citerons, comme exemple, que les chiffres donnés par l'acide borique anhydre.

Anhydride borique provenant d'un acide borique pur et maintenu en fusion pendant plusieurs heures.

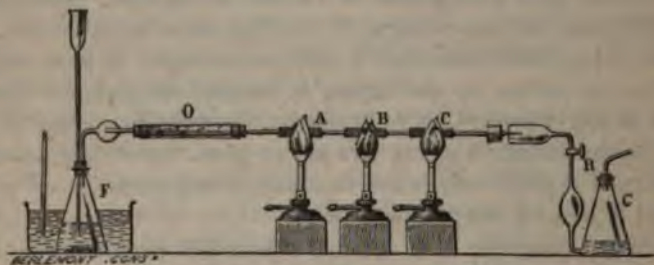
| I. | II. | III. | IV. |
|-------|-------|-------|-------|
| 99.73 | 99.67 | 99.62 | 99.60 |

Ce procédé a été employé pour doser le bore dans les produits de l'attaque de l'acide borique par les métaux alcalins et par le magnésium, dans les phosphures de bore, dans les sulfures de bore et dans quelques borates et borures métalliques.

N° 187. — Recherche toxicologique et dosage de l'arsenic;
par **M. Ernest BARILLOT.**

La modification que nous avons fait subir à l'appareil classique de Marsh permet de suivre la décomposition de l'hydrogène arsénié par la formation d'anneaux successifs dans le tube de verre vert chauffé au rouge.

La matière cadavérique est détruite par l'un des procédés connus : Procédé Gautier-Pouchet, ou fluidifiée par le procédé Frésenius et Babo, modifiée par J. Ogier (HCl gazeux et ClO^3K).



L'arsenic est isolé par H^2S puis son sulfure transformé en acide arsénieux par oxydation au moyen de l'acide nitrique fumant et du nitrate de potasse.

Les acides nitrés sont chassés à chaud du résidu par un excès d'acide sulfurique vers 200° .

On obtient une solution sulfurique contenant tout l'arsenic; au moyen de la brucine on s'assure qu'elle ne contient pas d'acide azotique, on constate l'absence d'acide nitreux au moyen du chlorhydrate de métaphénylène-diamine et on introduit peu à peu la

liqueur sulfurique dans l'appareil de Marsh figuré ci-contre, que l'on fait fonctionner comme à l'ordinaire.

L'arsenic, si l'appareil est bien réglé, se dépose presque intégralement en deçà de A, à droite.

Si l'appareil marche trop vite, il se forme aussi un anneau en B mais rarement en C.

Toutes les fois que l'on n'obtient qu'un très faible anneau en B ou pas et qu'il ne s'en est pas formé en C on peut être certain qu'il n'y a point eu de perte d'arsenic. On peut facilement se rendre compte de ces faits, en faisant barboter le courant gazeux dans un appareil contenant une solution de sulfate neutre d'argent.

Lorsque l'appareil a fonctionné quelque temps et que l'on pense avoir fait sortir tout l'arsenic, on peut s'en assurer en ne chauffant plus en A, tout en continuant à chauffer en B et en C. S'il ne s'y est pas formé d'anneau, tout l'arsenic est sorti, si l'arsenic n'est pas entièrement sorti de l'appareil, il se forme on le comprend de nouveaux anneaux.

Suivant la méthode de M. A. Gautier, les anneaux sont détachés du long tube, les sections du tube sont pesées au 1/20 de milligramme puis lavées à l'acide nitrique fumant, séchées et pesées de nouveau.

On obtient ainsi le poids d'arsenic déposé.

En résumé, nous conseillons l'adoption de notre modification comme étant d'un réglage facile (1) et donnant des résultats très exacts.

(Recherches exécutées au laboratoire de l'usine E. Barillot, A. Houdé et C^{ie}).

N° 188. — Dosage de l'azote urinaire total; par M. H. MOREIGNE.

Ayant eu l'occasion de faire de nombreux dosages d'azote urinaire total au sujet d'un travail d'ordre médical, j'ai eu recours, au début, à une modification de la méthode de Kjeldahl indiquée par MM. A. Petit et R. Monfet dans une note communiquée à la Société de pharmacie de Paris (séance du 1^{er} mars 1893) et qui a paru dans le *Journal de pharmacie et de chimie* du 15 mars de la même année.

Cette modification consiste à mesurer volumétriquement l'azote du sulfate d'ammoniaque dégagé par une solution alcaline d'hypo-

(1) E. BARILLOT, *Traité de chimie légale*, p. 91 à 97, Gauthier-Villars, un volume in-8°, 1894.

bromite de soude, au lieu de procéder à la distillation de l'ammoniaque dans l'appareil de Schloesing, opération qui demande beaucoup de temps, une grande surveillance et je dirai même, une installation assez complète.

L'idéal, en chimie clinique, serait de trouver des méthodes simples, rapides, tout en donnant des résultats exacts. Le procédé en question me semblait remplir ce double but, à en juger surtout par les résultats presque théoriques donnés par les auteurs.

Je dois dire ici, à la suite d'indications recueillies dernièrement, que le principe de la méthode a été donné bien avant MM. Petit et Monfét. Ainsi, d'après un travail du D^r A. Stecherbach (de Saint-Petersbourg), un procédé de dosage volumétrique de l'azote « combustion par l'acide sulfurique et décomposition consécutive par l'hypobromite de soude » aurait été décrit par Kjeldahl-Borodine en 1888; et, en 1884, dans une communication à la Société de biologie, Henninger avait signalé un moyen analogue.

Kjeldahl-Borodine conseillait l'emploi du permanganate de potasse pour faciliter l'oxydation et abréger la durée de l'opération, tandis que MM. Petit et Monfét font usage de mercure. Cette simple différence dans le choix du corps oxydant qui, au premier abord, paraît secondaire, a cependant une importance considérable. C'est, en effet, à l'emploi du mercure que sont dus les résultats absolument inexacts donnés par ce dernier procédé. Je vais en donner la preuve évidente dans ce qui va suivre. Mais auparavant, dans le but de mieux faire saisir les faits qui seront exposés plus loin et, par suite, le côté défectueux de la méthode, je crois utile de reproduire ici textuellement la partie de la communication concernant le mode opératoire. Nous verrons ensuite la modification nécessaire à apporter pour que le procédé reste exact et clinique tout à la fois.

Mode opératoire (d'après MM. Petit et Monfét).—« Dans un matras conique d'Erlenmeyer, recouvert d'un petit entonnoir, à col terminé en biseau, on introduit 10 centimètres cubes d'urine, puis goutte à goutte 5 centimètres cubes d'acide sulfurique fumant pur. On porte sur le feu jusqu'à ébullition : on ajoute un petit globule de mercure, et quand, la mousse tombée, l'ébullition est devenue régulière, on élève la température et on maintient l'ébullition jusqu'à décoloration complète de la liqueur acide. A ce moment l'oxydation de l'azote est terminée. Cette opération demande tout au plus un quart d'heure et ne nécessite aucune surveillance. On laisse refroidir, on ajoute peu à peu 20 centimètres cubes d'eau distillée puis, par additions successives et ménagées de la lessive de soude, en refroidissant sous un courant d'eau. On a soin de ne point at-

teindre la saturation de la liqueur, ce qu'indiquerait une goutte de solution de phénol phtaléine. Si ce fait se produisait, on ajouterait aussitôt quelques gouttes d'acide sulfurique pur : finalement, la liqueur doit être franchement acide. On verse dans un ballon de 50 centimètres cubes, on complète avec de l'eau qui a servi au lavage du flacon d'Erlenmeyer et on *filtre*.

La solution d'hypobromite qu'ils ont employée a été préparée d'après la formule suivante :

| | |
|-----------------------------|------------------|
| Brome..... | 10 ^{cc} |
| Lessive des savonniers..... | 90 |
| Eau distillée | 75 |

La réaction terminée, on transporte sur la cuve à eau. On prend note de la température et de la pression et on ramène à 0° et à 760 millimètres dans l'air sec.

Tous nos dosages, disent-ils, ont été effectués par la méthode de Dumas comparativement : les résultats ont toujours été identiques. Comme preuve, ils donnent les résultats suivants :

| | Kjeldahl
modifié. | Dumas. | théorique. |
|-------------------------------------|----------------------|--------|------------|
| Sulfate de quinine basique sec..... | 7.56 | » | 7.50 |
| Chlorhydrate de méthylamine..... | 20.72 | » | 20.70 |
| Chlorhydrate de cocaïne..... | 4.145 | » | 4.123 |
| Aniline..... | 15.35 | » | 15.37 |
| | | | » |

Dans la préparation de la solution ammoniacale en suivant exactement les indications données plus haut, un fait avait particulièrement attiré mon attention : c'est la formation d'un *précipité blanchâtre* qui commence à prendre naissance dès l'addition des premières gouttes de lessive de soude, qui va s'accroissant jusqu'à complète saturation et qui persiste malgré l'acidité laissée à la liqueur.

J'avais remarqué, en outre, que ce précipité est plus ou moins abondant suivant les essais, ce qui n'aura pas lieu de nous surprendre quand j'aurai démontré qu'il *varie avec la quantité de mercure employée*.

Après un certain nombre de dosages, je m'aperçus bien vite que les résultats obtenus en volumes d'azote, avec une même solution ammoniacale, n'étaient pas uniformes, qu'ils variaient suivant que la prise était faite sur la solution filtrée ou, au contraire, sur la

solution non filtrée (après une vive agitation destinée à répartir uniformément le dépôt dans toute la masse liquide); dans ce dernier cas, les résultats variaient encore avec la *durée de la réaction* dans l'uréomètre.

C'est alors que pour élucider la question, j'eus l'idée d'entreprendre les expériences suivantes. — Quelques dosages, pris pour exemples, nous montreront rapidement le côté faible de la méthode; Je préciserai ensuite.

Mais auparavant, je crois utile d'ajouter que, dans toutes mes expériences, je me suis servi des mêmes vases gradués, de façon à supprimer toute erreur pouvant provenir d'une non-concordance dans le calibrage des instruments. J'ai fait construire spécialement un uréomètre à mercure (type Yvon) sur lequel j'aurai l'occasion de revenir et qui permet d'apprécier facilement, avec un peu d'habitude, le volume de l'azote à un quart de dixième de centimètre cube près.

EXPÉRIENCES : I. — J'ai fait trois essais A, B, C avec chacun 10 centimètres cubes de la *même urine*. Les deux essais A et B n'ont pas reçu de mercure; j'ai ajouté à l'essai C, au contraire, un petit globule de mercure (dont je n'ai pas pris le poids). J'ai recouvert chaque flacon d'Erlenmeyer d'une ampoule de verre dont la partie effilée plonge dans le col du flacon et la maintient ainsi en équilibre. Pour le reste, j'ai suivi exactement les indications données dans le mode opératoire, avec cette différence, d'ailleurs sans importance aucune, que je me suis servi d'un matras jaugé de 100 centimètres cubes au lieu de 50 centimètres cubes. Par la saturation, les deux essais A et B ne contenant pas de mercure fournissent une solution à peu près complètement limpide, tandis que l'essai C donne lieu au précipité dont il vient d'être question.

J'ai profité des deux essais A et B, destinés à servir de contrôle, pour montrer que les résultats en azote ne sont pas influencés par une action plus ou moins prolongée de la chaleur, ce qui était presque évident *à priori*, et par suite, que l'opération par elle-même *n'exige pas une grande surveillance*. J'ai fait agir la chaleur sur A jusqu'à simple décoloration et j'ai laissé B sur le bain de sable, à une température assez élevée, environ deux heures de plus que le précédent, c'est-à-dire, deux heures après décoloration complète.

Les résultats sont effectivement les mêmes pour A et B, mais il n'en est plus ainsi pour C.

Les volumes d'azote du tableau suivant correspondent à une prise de 10 centimètres cubes de la solution ammoniacale, autrement dit, à 1 centimètre cube d'urine. Dans la dernière colonne se

trouvent les volumes ramenés à 0° et 760 millimètres dans l'air sec, d'après la formule :

$$V_0 = \frac{V_t}{(1 + 0,00367t)} \times \frac{H - f}{760}.$$

| ESSAIS. | DURÉE
de
la réaction
dans
l'uréomètre | VOLUME
d'azote
en
cent. cubes
sur la
cuve à eau
(V_p). | TEM-
PÉRATURE
T. | HAUTEUR
baro-
métrique
corrigée
($H - f$). | VOLUME
d'azote
dans
l'air sec à 0°
et 760mm
(V_0). |
|--|---|--|------------------------|--|---|
| | min. | cc | ° | | cc |
| Sans mercure. { A | 10 | 11,35 | 15,5 | 756,1-13,1 | 10,49 |
| { B | 10 | 11,35 | 15,5 | 736,1-13,1 | 10,40 |
| { C (filtré) | 10 | 10,6 | 16,5 | 731,2-13,9 | 9,69 |
| Avec mercure. { C non filtré. { a..... | 10 | 10,75 | 15,5 | 756,1-13,1 | 9,94 |
| { (Précipité en suspension). { b..... | 20 | 11,05 | 16,5 | 751,2-13,9 | 10,1 |
| { c..... | 40 à 45 | 11,2 | 17,0 | 750,8-14,4 | 10,21 |

La première partie du tableau montre que l'essai C filtré et avec mercure, fournit un volume d'azote plus faible que A et B qui ne contiennent pas de mercure. La durée de la réaction dans l'uréomètre a été de dix minutes, temps plus que suffisant pour la décomposition complète du sulfate d'ammoniaque par les hypobromites alcalins, l'opération ne demandant pas plus de quatre ou cinq minutes.

La seconde partie nous fait voir que pour C non filtré, la quantité d'azote est plus grande que celle obtenue avec C filtré, pendant le même temps; de plus, que ce volume augmente *avec le temps*, sans cependant parvenir à obtenir tout l'azote, au moins dans les limites de durée des réactions.

Nous sommes ainsi conduits à penser, à admettre même, que le précipité doit contenir de l'azote. C'est, d'ailleurs, la seule hypothèse possible dans les circonstances, le précipité étant l'unique matière retirée de la solution ammoniacale.

II. — Un deuxième exemple donnera un nouvel appui à mon hypothèse : Je vais d'abord faire un dosage sur la liqueur *filtrée*, puis deux dosages sur la liqueur *non filtrée*, en ayant soin de faire varier le temps de la réaction dans ces deux derniers cas, et enfin un dosage sur une prise de même volume (10^{cc}) contenant environ le tiers du précipité total de l'essai.

| ESSAI AVEC MERCURE. | DURÉE
de
la réaction. | VOLUME
d'azote
en
cent. cubes
sur la
cuve à eau
(V_1). | TEM-
PÉRATURE
T. | HAUTEUR
baro-
métrique
corrigée
($H-f$). | VOLUME
d'azote à 0°
et 760 ^{mm}
dans
l'air sec
(V_2). |
|---|-----------------------------|--|------------------------|--|---|
| | | cc | o | | cc |
| Solution filtrée, a..... | 15 min. | 9,9 | 18 | 755,1-15,3 | 9,039 |
| Solution non filtrée, b..... | 15 min. | 10,1 | 15 | 755,4-12,7 | 9,36 |
| Solution non filtrée, c..... | 2 h. | 11,073 | 19 | 755,1-16,3 | 10,04 |
| Solution non filtrée, contenant
environ le tiers du précipité
total, d..... | 1 h. | 14,1 | 18 | 755,1-15,3 | » |

On pourrait multiplier les exemples, mais la chose est inutile; ce dernier ne laisse plus place au doute sur le rôle du précipité qui se forme, à la suite de la saturation de la liqueur acide, dans tous les cas où l'on a fait usage du mercure pour activer l'oxydation.

Remarque. — Lorsqu'on ajoute la solution d'hypobromite à la liqueur ammoniacale contenant du précipité en suspension, il y a d'abord dégagement immédiat et tumultueux de gaz, comme dans les opérations sans mercure; puis le dégagement continue à se faire très lentement et par bulles peu nombreuses pendant des heures et même des jours, alors que le dépôt, de blanc qu'il était, devient successivement jaunâtre puis rougeâtre.

Le dégagement tumultueux du début correspond à la décomposition facile du sulfate d'ammoniaque de la solution, tandis que le dégagement très lent, qui survient ensuite sous forme de bulles et par agitations répétées, indique la décomposition progressive du précipité.

Nous trouvons ici la raison pour laquelle le volume de gaz, dans les opérations précédentes, varie avec la durée de la réaction.

On peut, d'ailleurs, vérifier la lenteur de ce dégagement, en introduisant directement dans l'uréomètre, avec de l'hypobromite de soude, une certaine quantité de précipité parfaitement lavé et délayé dans un peu d'eau distillée. Si l'on examine, au bout de vingt-quatre heures, par exemple, le gaz qui s'est dégagé, on remarque qu'il y a non seulement de l'azote, mais encore de l'oxygène que l'on peut absorber par le pyrogallate de potasse. Cet oxygène provient de la décomposition de l'hypobromite de soude, car le volume recueilli est supérieur à celui que donnerait tout l'oxygène contenu dans le précipité, ainsi que nous le constaterons plus loin. On se trouve donc encore ici en présence d'une autre cause

d'erreur, en dehors de celle provenant de la *filtration*, et qui suffirait à elle seule à faire repousser l'idée peu pratique de laisser la réaction se prolonger dans le but de recueillir tout l'azote. Il est bon d'ajouter que, dans les premiers moments de la réaction, l'azote se dégage presque exclusivement seul, l'oxygène n'apparaissant d'une façon appréciable que plus tard.

Je tenais à signaler ces faits sur lesquels j'aurai l'occasion de revenir.

Composition du précipité.

Cherchons à déterminer, maintenant, la nature du précipité; si l'on démontre qu'il a une composition définie, toujours identique à elle-même, nous pourrons en tirer des conclusions intéressantes.

A priori, il est permis de penser, en raison du milieu dans lequel il se forme, qu'il est constitué par un ou plusieurs sulfates ammoniaco-mercuriques; en effet, les sulfates ammoniaco-mercuriques divers s'obtiennent, en général, par l'action de l'ammoniaque sur le sulfate mercurique.

Les expériences précédentes nous ont déjà signalé l'azote; on pourrait encore montrer la présence de ce corps, en chauffant dans un tube à essai un peu de précipité avec de la lessive de soude, il y a dégagement d'ammoniaque facile à caractériser. On trouvera le mercure en profitant de la propriété qu'a le précipité de se dissoudre dans l'acide chlorhydrique étendu sous l'influence d'une douce chaleur; on traite par l'acide sulfhydrique à chaud, et on obtient un précipité de sulfure mercurique. Enfin, on constatera la présence de l'acide sulfurique en transformant en sulfate alcalin par calcination et précipitant ensuite par du chlorure de baryum, en liqueur chlorhydrique.

Analyse du précipité.

1. *Dosage du mercure.* — Le mercure a été dosé à l'état de sulfure mercurique HgS , en faisant passer H_2S dans une solution chlorhydrique chaude du précipité. On recueille HgS sur filtre, on le lave à l'eau distillée, on le sèche à l'étuve à la température de $102^\circ\text{--}103^\circ$, puis on le pèse.

Voici les résultats en mercure donnés par les dosages suivants (le sulfure de mercure contenant 86,21 0/0 de Hg).

| | 1 ^{re} analyse. | 2 ^e analyse. | 3 ^e analyse. |
|------------------------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Poids du précipité desséché..... | 0,502 | 1,033 | 0,291 |
| Poids de HgS obtenu | 0,489 | 0,995 | 0,2775 |
| Poids de Hg correspondant..... | 0,4173 | 0,8578 | 0,2392 |

En établissant les résultats en centièmes, on aura :

| | 1 ^{re} analyse. | 2 ^e analyse. | 3 ^e analyse. |
|------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Calculé 0/0..... | 83,13 | 83,04 | 82,20 |

Remarque. — Le précipité ammoniaco-mercurique employé pour toutes les analyses a été recueilli sur filtre, lavé à l'eau distillée froide jusqu'à ce que l'eau de lavage acidulée par HCl ne précipite plus par le chlorure de baryum (absence de sulfates), ni par H²S (absence de Hg), puis desséché à l'étuve à 102-103°.

Je crois devoir faire remarquer que le précipité *ainsi obtenu* n'est pas tout à fait complètement soluble dans HCl étendu à chaud; à vrai dire, il en reste une bien minime quantité : à peine le centième de la masse. Les dosages en sont peu influencés. Ainsi dans la troisième analyse, j'attribue le résultat un peu faible en mercure à ce que je n'ai pas tenu compte de cette partie insoluble, précaution qui a été prise, au contraire, pour la première et la deuxième; autrement dit, le pourcentage de la troisième analyse a été établi d'après le poids de la prise d'essai 0^g,4173 qui représente non seulement la partie soluble dans HCl, mais aussi le *résidu* qui ne participe pas au rendement en mercure.

Le résidu insoluble semble augmenter quand on fait les lavages du précipité ammoniaco-mercurique à l'eau *bouillante* dans le but d'aller vite. Il se fait probablement, dans ce cas, des sels de composition légèrement différente. On sait, d'ailleurs, que les corps de cette nature se transforment assez facilement.

Le précipité, au contraire, est entièrement soluble à chaud, quand on ajoute une petite quantité d'acide chlorhydrique dans le matras jaugé où il vient de prendre naissance au milieu du liquide ammoniacal. Dans ce cas, il n'a pas été soumis aux lavages ni à l'étuve.

II. *Dosage de l'acide sulfurique.* — L'acide sulfurique a été dosé à l'état de sulfate de baryte par calcination du précipité avec un mélange de nitrate de potasse et de carbonate de soude purs.

Il est nécessaire d'employer une grande quantité du mélange oxydant et de chauffer fortement pour que la transformation soit complète et que tout le mercure soit oxydé.

On dissout dans l'eau distillée le sulfate alcalin formé, on filtre et on acidule par HCl seulement après filtration. On précipite à la température du bain-marie bouillant par le chlorure de baryum en

solution au 1/10°. Voici le résultat obtenu en acide sulfurique anhydre SO³ :

| | |
|---|---------------------|
| Poids du précipité sec..... | 0 ^{gr} ,30 |
| Poids du sulfate de baryte obtenu..... | 0,07 |
| Poids de SO ³ correspondant..... | 0,024 |
| Calculé en centièmes..... | 8,0115 % |

Il eût été préférable d'opérer sur une plus grande quantité de matière, mais l'opération a été faite avec grand soin. Une autre analyse, d'ailleurs, a confirmé ce résultat.

III. *Dosage de l'azote.* — 1° Dans cette opération, le dosage de l'azote a été fait à l'état d'ammoniaque.

On sait que dans le dosage de l'azote organique par le procédé Kjeldahl, avec emploi de mercure comme oxydant, on obtient tout l'ammoniaque, par distillation dans l'appareil de Schloesing, à condition de prendre les précautions indiquées dans tous les livres classiques, c'est-à-dire, précipitation préalable du mercure des sels ammoniaco-mercuriques par le monosulfure de sodium, par exemple.

Or, il est bien évident que ce qui est vrai pour l'essai tout entier, doit l'être pour une partie quelconque, autrement dit, pour le précipité en question.

J'ai introduit dans le ballon de l'appareil de Schloesing 0^{gr},72 de précipité lavé et desséché comme il a été dit; puis, 4 centimètres cubes d'une solution saturée de monosulfure de sodium, et 7 à 8 centimètres cubes d'une solution de soude pure à 36° B. décarbonatée par de l'hydrate de baryte, et enfin, quelques fragments de zinc pour faciliter l'ébullition.

L'opération a été conduite avec précaution. J'ai recueilli l'ammoniaque dégagée dans 10 centimètres cubes d'acide sulfurique *demi-normal* (10^{cc} correspondant à 0^{gr},245 d'acide sulfurique SO⁴H²). J'ai saturé l'acide sulfurique en excès par une solution de soude titrée (dont 10^{cc} correspondent à 0^{gr},263 de SO⁴H²). Il a été employé 6^{cc},55 de solution de soude titrée correspondant à 0^{gr},0263 × 6,55 = 0^{gr},172265 d'acide sulfurique. Par suite, le poids d'acide sulfurique saturé par l'ammoniaque distillée sera :

$$0^{\text{gr}},245 - 0^{\text{gr}},172265 = 0^{\text{gr}},072735.$$

Le *poids d'azote* correspondant à la prise d'essai sera donc :

$$\frac{14}{40} \times 0^{\text{gr}},072735.$$

Calculé pour 100 grammes de précipité :

$$\frac{14 \times 0,072735 \times 100}{49 \times 0,72} = 2,886 \%$$

2° Une deuxième analyse, faite par le même procédé, a donné un résultat un peu plus faible que celui-ci, par suite d'une faible perte;

3° (*Dosage en volume*). — Ce procédé est basé sur la décomposition du précipité par la solution alcaline d'hypobromite de soude. Il est loin de valoir le précédent; il est beaucoup trop long, incommode et expose à des erreurs, mais mon but, en donnant les résultats qu'il m'a fournis, est plutôt de montrer ce qui se passe dans cette réaction. On a vu plus haut que l'azote n'est pas le seul gaz dégagé, qu'il se forme également de l'oxygène.

J'ai pris 0^{er},22 de précipité, lavé, desséché et finement pulvérisé que j'ai introduit dans l'uréomètre à mercure avec 12 à 15 centimètres cubes d'hypobromite. Le dégagement se fait avec lenteur, ainsi qu'on pourra en juger; au début, cependant, le dégagement est un peu plus rapide; en même temps, le précipité se transforme peu à peu en un dépôt rouge.

Au lieu d'abandonner la réaction à elle-même, j'ai été obligé, en raison de la capacité insuffisante de mon uréomètre, de transvaser à trois reprises différentes, dans une cloche graduée en 1/10^e de centimètre cube, les gaz formés. J'ai absorbé chaque fois l'oxygène par le pyrogallate de potasse.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

| TRANSVASEMENT
des gaz. | DURÉE
de
la réaction
corres-
pondant à
chaque
transvase-
ment. | VOLUME
total
recueilli
sur l'eau
(Az + O). | VOLUME
d'azote
(après ab-
sorption
de
l'oxygène)
mesuré
sur l'eau
(Az). | TEM-
PÉRATURE
T. | HAUTEUR
baro-
métrique
corrigée
(H - f). | VOLUME
d'azote
dans
l'air sec à 0°
et 760 ^{mm} . |
|---------------------------|---|--|---|------------------------|--|---|
| I..... | 28 h. | cc
7,1 | cc
4,9 | o
19,75 | 762,6-17 | cc
4,48 |
| II..... | 45 | 7,65 | 0,5 | 18,75 | 756,3-16 | 0,45 |
| III..... | 50 | 8,3 | 0,25 à 0,3 | 18,75 | 762,7-16 | 0,23 |
| | 123 | | | | | 5,16 |

Le volume total de l'azote recueilli après cinq à six jours de réaction est donc à 0° et 760 millimètres, de 5^{cc},16. Il correspond à un poids d'azote égal à 0^{er},001256 × 5,16.

Pour 100 grammes de précipité, le poids d'azote sera :

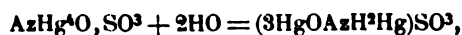
$$\frac{0,001256 \times 5,16 \times 100}{0,22} = 2,945 \text{ } \%$$

Ce tableau nous montre clairement que l'azote se dégage surtout en premier lieu.

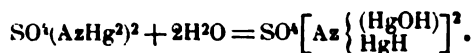
Réunissons maintenant les résultats en mercure, acide sulfurique, et azote fournis par les analyses précédentes et cherchons si, parmi les sulfates de mercurammonium connus, il n'en existerait pas un qui eût une composition analogue.

Examinons d'abord les deux sels suivants :

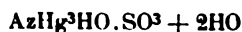
1° Le sulfate de tétramercurammonium



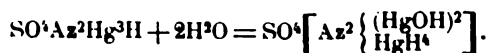
encore appelé *turbith ammoniacal*; ou bien en atomes, sulfate de dimercurammonium hydraté ou d'hydroxyldimercurammonium



2° Le sulfate de trimercurammonium



ou en atomes :



Composition en centièmes du précipité.

| DOSAGES. | Mercure. | Acide sulfurique. | Azote. | O + H (par diff.). | TOTAL. |
|-----------------|----------|-------------------|--------|--------------------|--------|
| Premier | 83,13 | 8,012 | 2,886 | 5,972 | 100,00 |
| Deuxième | 83,04 | » | » | » | » |
| Troisième | 82,90 | » | 2,945 | » | » |

Composition en centièmes des sulfates de tétra- et de trimercurammonium.

| DOSAGES. | Mercure. | Acide sulfurique. | Azote. | (O + H). | TOTAL. |
|---|----------|-------------------|--------|----------|--------|
| 1° Sulfate de tétramercurammonium | 83,33 | 8,33 | 2,916 | 5,416 | 99,99 |
| 2° Sulfate de trimercurammonium | 78,74 | 10,49 | 3,674 | 7,10 | 100,00 |

A l'inspection des pourcentages ci-dessus, nous sommes conduits à conclure que le précipité analysé doit être du sulfate de tétramercurammonium. Les résultats en mercure, acide sulfurique et azote sont, en effet, aussi concordants que possible. Je ne parle pas du sulfate de dimercurammonium $\text{AzHg}^2\text{H}^2\text{O}, \text{SO}^3 + 2\text{HO}$ qui donnerait un pourcentage beaucoup plus différent encore que le sulfate à trois équivalents de mercure.

La conclusion, qui s'impose et que je tiens à signaler immédiatement, est que l'on commet une grave erreur par l'emploi du mercure dans cette méthode à l'hypobromite. J'y reviendrai un peu plus loin.

Remarque. — Il a été dit tout à l'heure que, dans l'action de l'hypobromite de soude sur le précipité, l'hypobromite fournissait une partie de son oxygène qui venait se mélanger à l'azote. Nous pouvons maintenant nous rendre compte de l'exactitude de l'hypothèse en considérant les résultats en oxygène consignés dans le tableau du dosage de l'azote en volume. En effet, les 0^{re},22 de la prise d'essai, c'est-à-dire, 0^{re},22 de turbith ammoniacal donnerait théoriquement, à 0° et 760 millimètres, 7^{re},69 d'oxygène.

Or, dans les trois absorptions de l'opération « et il faut noter que l'oxygène continuait à se dégager », on trouve un volume supérieur au double de celui qu'on devrait trouver si cet oxygène était dû au précipité.

Ce fait singulier du dégagement d'oxygène m'avait donné l'idée d'essayer l'action de l'hypobromite de soude soit sur le mercure, soit sur l'oxyde de mercure, soit sur un sel de mercure soluble (HgCl) qui donne également de l'oxyde de mercure en présence de la soude de la liqueur. En aucun de ces cas, je n'ai constaté de dégagement appréciable d'oxygène à la température ordinaire, tout au moins, pour une réaction dont la durée est de beaucoup supérieure à la durée des dosages à l'hypobromite. A vrai dire, nous sommes, dans le premier cas, en présence, non pas d'oxyde de mercure, mais d'oxyde de tétramercurammonium qui pourrait peut-être jouer un rôle analogue au peroxyde de cobalt vis-à-vis des hypochlorites ?

Avant de tirer les déductions auxquelles nous conduit la connaissance de la composition du précipité, je tiens à exposer ici la remarque suivante qui a son intérêt en ce qu'elle permet de préparer très rapidement une certaine quantité de précipité. Je me hâte de dire, toutefois, que le précipité qui m'a servi dans mes analyses provenait d'essais faits avec de l'urine. Ce n'était que par

pur scrupule; car j'ai vérifié que dans les deux cas le précipité était le même.

On prend du sulfate d'ammoniaque (0^{gr},50 à 1 gr.), on ajoute 5 centimètres cubes d'acide sulfurique pur, 10 centimètres cubes d'eau distillée et un globule de mercure. On chauffe jusqu'à dissolution complète du mercure; on étend d'eau distillée et on sature exactement comme dans une opération sur l'urine. Il est évident que nous devons obtenir le même précipité, puisque nous nous trouvons dans les mêmes conditions et que les mêmes corps sont en présence.

Examen de la solution ammoniacale filtrée. — Jusque là, il n'a été question que du dépôt qui se forme par addition de soude. Cependant, si on acidule la partie filtrée par HCl et qu'on fasse passer H²S à chaud, on obtient un précipité de sulfure mercurique. Il y a donc du mercure dans la solution; il s'y trouve également, suivant toute probabilité, à l'état de sulfate ammoniaco-mercurique grâce à la solubilité assez prononcée de ce dernier dans le sulfate ammonique et grâce aussi, mais dans une plus faible proportion, à l'acide sulfurique qui maintient la liqueur acide.

La quantité de sel ammoniaco-mercurique ainsi en solution n'est généralement pas considérable et doit varier avec le *sulfate d'ammoniaque disponible* de la liqueur.

Déductions générales. — Nous avons vu que le précipité donne son azote avec une extrême lenteur et que le sulfate d'ammoniaque, au contraire, le donne très rapidement.

Par conséquent, si nous introduisons une prise d'essai *filtrée* dans l'uréomètre et que nous laissons la réaction se faire cinq à six minutes, au maximum huit à dix minutes, temps plus que suffisant pour la décomposition du sulfate d'ammoniaque, nous n'aurons pas sensiblement de dégagement d'azote appartenant au sulfate ammoniaco-mercurique.

S'il en est réellement ainsi, sachant le poids de mercure employé, connaissant la teneur en azote (2,916 0/0) du sulfate de tétramercurammonium, « que ce sel soit à l'état de précipité ou qu'il soit en partie en solution », il nous sera facile de prévoir le volume d'azote qui se dégagera, à condition, bien entendu, que l'azote total de la prise d'essai nous soit connu. Je vais même plus loin : il sera possible de déterminer le poids de mercure qu'il faudrait employer pour que le dégagement d'azote fût nul.

Ces prévisions sont effectivement corroborées par les résultats. Ainsi, avec une urine contenant 20 grammes d'urée par litre, c'est-à-dire, 0^{gr},20 d'urée, ou 0^{gr},0933 d'azote pour une prise de 10 cen-

timètres cubes, il suffirait d'un globule de mercure de 2^{gr},66 pour que tout le sulfate d'ammoniaque formé entrât en combinaison à l'état de sel ammoniaco-mercurique. J'ai fait des essais semblables qui ont confirmé la théorie. En raison de la densité énorme du mercure, un globule de 2^{gr},66 est relativement peu volumineux. Les livres classiques indiquent en général un globule de 1 gramme.

Pour la même raison, on comprend que, dans nombre de dosages, il peut arriver, suivant le poids de mercure, que l'*azote de l'urée soit supérieur à l'azote total*, ce qui, évidemment, est absurde. Et si, dans ces mêmes cas, l'on se propose de comparer l'azote de l'urée à l'azote total, pour obtenir ce que le savant professeur M. le D^r Robin a appelé coefficient des oxydations azotées, on est tout surpris d'avoir un rapport plus grand que l'unité. Les cas extrêmes que je viens de supposer éveillent facilement l'attention, même chez des opérateurs non prévenus; mais là où se trouve le danger, c'est précisément lorsque les résultats sont compris dans des limites normales vraisemblables, alors que l'erreur n'en subsiste pas moins et que rien ne la fait soupçonner.

J'insiste sur ce point qui, en réalité, a une grande importance, parce que, un urologiste, qui a employé fréquemment cette méthode, me faisait cette confidence, qu'il avait obtenu de ces résultats bizarres sans pouvoir en expliquer la raison. Nous pouvons donc prévoir à quelles graves erreurs peut conduire ce procédé, en ce qui concerne l'interprétation des résultats au point de vue médical, c'est-à-dire, dans leurs rapports avec les échanges intraorganiques.

Cette remarque faite, je vais montrer par quelques exemples que l'on a un moyen de vérifier la composition assignée au précipité et que les choses se passent conformément aux déductions précédentes.

Mes essais, dans lesquels j'introduisais des quantités diverses de mercure, ont été faits, soit avec de l'urine, soit avec du sulfate d'ammoniaque pur et sec. Je ne rapporterai ici que ceux préparés avec un même poids de sulfate d'ammoniaque et des poids variables de mercure. Il y a un avantage dans ce cas: il suffira de faire, une fois pour toutes, un seul dosage d'azote sur un essai sans mercure,

Il est facile de calculer le volume d'azote absorbé à l'état de sulfate ammoniaco-mercurique par un poids connu de mercure.

Prenons, par exemple, 1^{gr},035, l'un des chiffres du tableau suivant, le volume d'azote correspondant à une prise introduite dans

l'uréomètre, sachant que chaque prise est le $1/10^e$ de l'essai total, sera :

$$\frac{14 \times 1,035}{400 \times 0,001256 \times 10} = 2^{cc},88,$$

14 est l'équivalent en poids de l'azote; 400 le poids du mercure contenu dans le sulfate de tétramercurammonium, et $0^{sr},001256$ est le poids de 1 centimètre cube d'azote à 0^o et 760 millimètres.

La durée de la réaction n'a pas dépassé, dans chaque cas, 8 à 10 minutes.

| ESSAIS. | Poids
de Hg employé. | Volume
d'azote recueilli
(V_1). | Température
T. | Hauteur baro-
métrique corrigée
(H - f). | Volume d'azote à 0^o
et 760 ^{mm}
dans l'air sec (V_0) | Différence
entre azote total réel
et azote trouvé. | Volume théorique
d'azote absorbé. | Erreur
(pour une prise). |
|---------------|-------------------------|---|-------------------|--|--|--|--------------------------------------|-----------------------------|
| | gr | cc | o | | cc | cc | cc | cc |
| Premier | 0,000 | 14,3 | 16,5 | 713,2 | 13,19 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| Deuxième.... | 1,035 | 11,3 | 17,5 | 744,4 | 10,40 | 2,70 | 2,88 | +0,09 |
| Troisième... | 0,508 | 12,9 | 17,0 | 743,1 | 11,98 | 1,21 | 1,41 | +0,20 |
| Quatrième... | 0,20 | 13,8 | 18,0 | 743,0 | 12,69 | 0,50 | 0,54 | +0,04 |

On voit que les résultats sont presque identiques à ceux que la théorie avait fait prévoir; le rôle joué par le précipité ne laisse plus aucun doute et l'on s'explique difficilement les résultats presque théoriques, eux aussi, donnés par les auteurs du procédé qui fait l'objet de cette critique.

Le troisième essai a seul donné lieu à une erreur relativement appréciable; cela tient, sans doute, à la durée de la réaction.

Par le calcul, on trouve que 1 gramme de mercure absorbe $0^{sr},165$ de sulfate d'ammoniaque à l'état de sulfate de tétramercurammonium.

En faisant un essai avec $3^{sr},01$ de mercure et $0^{sr},495$ de sulfate d'ammoniaque, je n'ai rien obtenu dans mon uréomètre, ce qui était prévu.

Il résulte de tout ce qui a été dit, que l'emploi du mercure (dans la méthode de Kjeldahl), pour faciliter l'oxydation, donne des résultats inexacts quand on dose l'azote volumétriquement au moyen des hypobromites alcalins.

Faut-il en conclure qu'on doive rejeter définitivement ce procédé de dosage volumétrique à l'hypobromite? Assurément non. Si la distillation de l'ammoniaque dans l'appareil de Schloësing reste la

méthode de choix quand il s'agit de quelques dosages de laboratoire, il devient difficile de suivre ce moyen pour de nombreux dosages d'azote total qui se présentent fréquemment dans les laboratoires de chimie clinique, surtout aujourd'hui que la clinique fait de plus en plus appel à la chimie, avec juste raison.

Pour rendre l'opération exacte, il suffira de *supprimer le mercure*. La combustion exige alors environ le double de temps; mais, en somme, une fois la mousse tombée, elle ne réclame aucune surveillance spéciale; elle se fait seule pour ainsi dire, et on en peut conduire un assez grand nombre à la fois sur des bains de sable.

On emploiera, soit l'acide sulfurique fumant, pur de tous corps ammoniacaux, soit un mélange contenant de l'acide sulfurique anhydre et préparé en ajoutant à 100 parties d'acide sulfurique pur 20 parties d'acide phosphorique anhydre. Mais cela n'est pas nécessaire; l'acide sulfurique pur monohydraté est bien suffisant.

Enfin, nous savons que l'azote de l'ammoniaque ou de l'urée ne se dégage pas tout à fait complètement sous l'influence des hypobromites. Tout d'abord, une partie de l'azote est absorbée mécaniquement par la solution d'hypobromite; en outre, la réaction n'est pas quantitative, elle se fait seulement jusqu'à une certaine limite qui *varie avec la température et avec l'état de la solution d'hypobromite de soude*, en particulier avec sa concentration.

Ainsi Schenck a remarqué que la perte est moindre avec une solution relativement concentrée.

Pour avoir des résultats comparables, on devra donc se servir d'une solution d'hypobromite de soude récente, assez concentrée, préparée toujours de la même façon et placée au frais et à l'abri de la lumière qui l'altère. Il sera bon aussi de laisser une durée déterminée à la réaction. En un mot, on cherchera à se mettre dans les mêmes conditions pour toutes les opérations.

Je me suis demandé si l'on ne pourrait pas trouver un corps autre que le mercure et remplissant un rôle analogue.

J'ai essayé divers oxydants: le sulfate de cuivre, le bioxyde de manganèse pur, le permanganate de potasse, etc.

Avec le sulfate de cuivre, il se produit dans l'uréomètre, outre le dégagement d'azote, un *dégagement régulier d'oxygène à la température ordinaire de l'expérience* et un précipité brun-rougeâtre de peroxyde de cuivre prend naissance. C'est une action comparable à la décomposition des hypochlorites en présence du peroxyde de cobalt, avec cette différence que, dans ce dernier cas, l'oxygène ne commence à se dégager que vers 70 ou 80°.

Le bioxyde de manganèse donne du sulfate de manganèse pen-

dant la combustion; puis, sous l'influence de la solution alcaline d'hypobromite, il donne lieu à un précipité brunâtre très dense, très épais de peroxyde de manganèse qui constitue un obstacle considérable au dégagement de l'azote et qui empêche de se rendre compte de la fin de la réaction.

Le permanganate de potasse, ajouté par petites portions et en poudre fine, a été souvent employé à l'origine et l'est encore quelquefois. Il se produit également dans l'uréomètre un précipité d'oxyde de manganèse, qui est d'autant moins abondant que l'on emploie moins de permanganate. Ce corps peut servir à un autre point de vue : ajouté en petite quantité au liquide, lorsqu'on croit l'opération terminée, il donne une coloration persistante quand l'oxydation est complète et se décolore dans le cas contraire.

Il reste le perchlorate de potasse qui a été employé par le D^r Stcherbach (de Saint-Petersbourg). Je ne puis pas encore me prononcer d'une façon positive sur sa valeur, n'en ayant fait usage que dans quelques rares combustions. Ce que je puis dire néanmoins, c'est que la décoloration se fait très vite, à condition de chauffer assez fortement.

En définitive, à part les deux derniers corps qui peuvent rendre des services, les résultats obtenus dans ces recherches ne sont pas très satisfaisants. On peut se contenter, d'ailleurs, d'acide sulfurique pur, ainsi qu'il est dit plus haut.

N° 189. — Quelques observations relatives au dosage du soufre total urinaire ; par M. H. MOREIGNE.

D'une façon générale, on peut dire que le soufre se rencontre dans l'urine à l'état : 1° de soufre complètement oxydé « acide sulfurique des sulfates et des phénols-sulfates » ; 2° de soufre incomplètement oxydé « soufre de la taurine, de la cystine, des matières extractives, etc. ».

Pour que les résultats soient comparables, on exprime le soufre total en acide sulfurique et, par conséquent, on est obligé d'oxyder le soufre qui se trouve sous le deuxième état. Dans mes nombreux dosages, j'opérais cette transformation en calcinant le résidu de l'évaporation d'un volume déterminé d'urine « 50 centimètres cubes », avec un mélange de nitrate de potasse et de carbonate de soude, dans la proportion de 4 parties du premier pour 1 du second.

Le choix du creuset pour cette calcination me fournit l'occasion d'exposer quelques faits dont la connaissance pourra rendre de

réels services en pareilles circonstances. J'ai fait usage, en premier lieu, d'un creuset d'argent dont l'emploi est indiqué, dans ce cas, par la plupart des urologistes; je me suis servi, ensuite, d'un creuset de porcelaine.

Avec le creuset d'argent, les calcinations réclament une très grande attention pour ne pas perdre du produit; à chaque instant, sous l'influence de l'énorme boursofflement, la masse tend à s'échapper et cela, malgré le soin que l'on prend de chauffer surtout les parties du creuset les plus rapprochées de l'ouverture. La facile conductibilité de ce métal explique, en effet, la rapidité avec laquelle la chaleur s'uniformise dans toute la masse et fait que l'oxydation se produit partout en même temps. Il en résulte alors un abondant dégagement de gaz qui est la cause du boursofflement et qui oblige continuellement à retirer le creuset du feu et à renfoncer la matière.

En outre, dans toutes les opérations, j'ai constaté que la matière en fusion, qui devrait être parfaitement blanche, conserve un aspect grisâtre dû à de l'argent réduit que l'on retrouve à l'état pulvérulent après traitement du culot par de l'eau distillée acidulée par HCl. Dans un certain nombre de cas, j'ai trouvé réunis de l'argent et du chlorure d'argent; et la présence de ce dernier corps a été constaté lorsque l'évaporation de l'urine dans le creuset a été faite seule, sans addition du mélange alcalin, ou lorsqu'elle a été faite avec addition préalable de nitrate de potasse et calcinée ensuite avec ce dernier sel. Quand, au contraire, on ajoute du carbonate de soude ou le mélange alcalin tout entier avant l'évaporation, on n'obtient que de l'argent réduit. Est-ce là une simple coïncidence?

Quoi qu'il en soit, en traitant la masse calcinée par HCl dilué et en chauffant quelques instants au bain-marie avant de filtrer, j'ai pu constater que l'on obtenait des résultats exacts.

En résumé, le creuset est attaqué; l'opération est très pénible, difficile, expose à des pertes par projections et exige beaucoup de temps, surtout lorsqu'elle porte sur l'extrait sec de 50 centimètres cubes d'urine, comme c'est mon cas. Je puis ajouter, enfin, qu'un creuset de cette dimension coûte cher et ne se rencontre généralement pas dans les laboratoires de chimie clinique. Pour toutes ces raisons, son emploi, en pareilles circonstances, n'est pas très pratique.

En présence de ces inconvénients nombreux, j'ai pensé à employer le creuset de porcelaine qui, en effet, grâce à sa conductibilité beaucoup moins grande, rend l'opération plus régulière,

évitte en partie les boursoufflements considérables de tout à l'heure et, par suite, expose moins aux pertes et exige moins de temps; enfin, l'oxydation achevée, la masse devient parfaitement blanche.

Je me suis servi successivement des creusets de porcelaine de Saxe, de Berlin et de Bayeux portant tous la marque d'origine. Les creusets de Saxe et de Berlin se sont tous brisés, non pas pendant la calcination, mais pendant le refroidissement du culot, malgré les précautions de toutes sortes.

Il s'agit évidemment d'une attaque chimique de la couverte par le mélange oxydant : le culot, en se contractant par le refroidissement, produit une fêlure plus ou moins circulaire. Il y a donc là un inconvénient des plus désagréables au point de vue pécuniaire.

J'ai eu alors l'idée de substituer au mélange de nitrate de potasse et de carbonate de soude un mélange équivalent dans lequel le nitrate de potasse était remplacé par du nitrate de soude.

Mes prévisions ont été pleinement justifiées : toutes les opérations ont été réussies ; *pas un seul creuset de Saxe ni de Berlin n'a été cassé* et la calcination se faisait rapidement et régulièrement. Les creusets en porcelaine de Bayeux, chose bizarre, ont résisté pour la plupart. Je crois devoir l'attribuer, en dehors de la différence de composition qui peut exister dans les couvertes, à l'épaisseur énorme de leurs parois comparée à celle des creusets de Saxe et de Berlin qui offrent, par cela même, une résistance moindre à la force de retrait.

On peut se demander comment il se fait qu'une simple substitution de nitrate de soude au nitrate de potasse empêche le creuset de se briser ? Je constate le fait sans chercher à l'expliquer et je me contente d'en tirer des conclusions. Mon but, d'ailleurs, ainsi que je l'ai dit plus haut, était d'exposer simplement quelques faits pratiques qu'il est souvent bon de connaître.

CHIMIE INDUSTRIELLE.

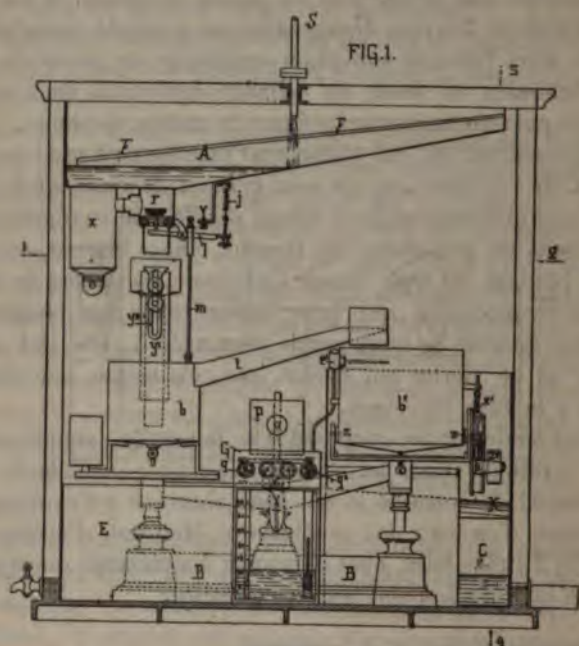
N° 190. — Note sur un nouveau compteur à liquides ; par M. BEDOUT.

I. — Le mesurage des liquides industriels se heurte à des difficultés pratiques multiples. Les variations plus ou moins brusques de densité et de température produisent des erreurs.

Mon but, en construisant l'appareil qui fait l'objet de cette étude, est d'arriver à un mesurage automatique, tout en obviant à ces causes d'erreur.

Une balance Béranger décompose la masse liquide en une série de fractions de poids connus. Elle opère sur chaque pesée une prise d'échantillon de volume déterminé. Ces prises se centralisent dans un réservoir spécial, appelé *totaliseur*, et restent à la disposition de l'opérateur.

L'appareil se compose de deux instruments distincts : un compteur à *poids* et un compteur à *volume*.



A, réservoir distributeur; B, balance; C, distributeur de sortie; E, totaliseur; F, filtre; G, cadran; K, entonnoirs; P, marteau; P', chambre de jauge; P'', flotteur à niveau; S, serpentin; b, vase-tare du poids; b', culbuteur; j, ressort du clapet; l, levier du clapet; m, commande du clapet; gg', taquets du marteau; r, clapet; t, col de cygne du vase-tare; x, purgeur; y, doseur; y', col d'amenée vase-tare; z, axe du culbuteur.

II. *Compteur à poids* (fig. 5). — Ce compteur se divise en trois parties :

1° Un réservoir distributeur G, dans lequel l'orifice du serpentin S déverse le liquide à mesurer ;

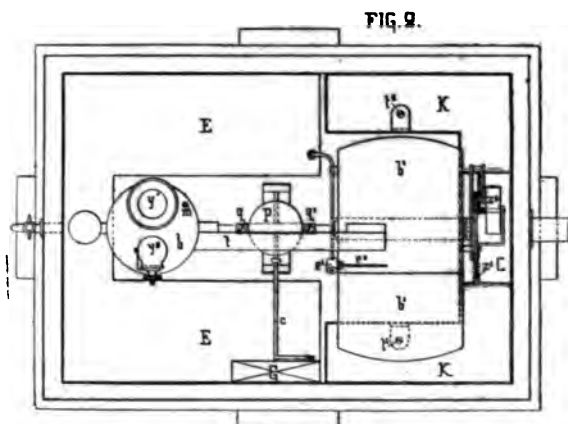
2° Une balance Béranger B, dont les plateaux, dont l'un est surmonté d'un vase culbuteur *b'*, s'équilibrent exactement ;

3° Un réservoir totaliseur E isolé à l'abri des chocs.

Une boîte à doubles parois emmagasine les trois éléments ci-dessus.

Je suppose, pour la description, que l'appareil soit adapté à un alambic. Le liquide amené par le serpentin S dans le réservoir distributeur A, à base inclinée, traverse le filtre F, qui recouvre toute sa surface et vient, par l'entremise d'un clapet *r*, s'écouler dans le culbuteur *b'*.

Ce vase à losange aura pour capacité de chacun de ses récipients, 1,5 litre et sera équilibré vide par le poids de 1 kilogramme.



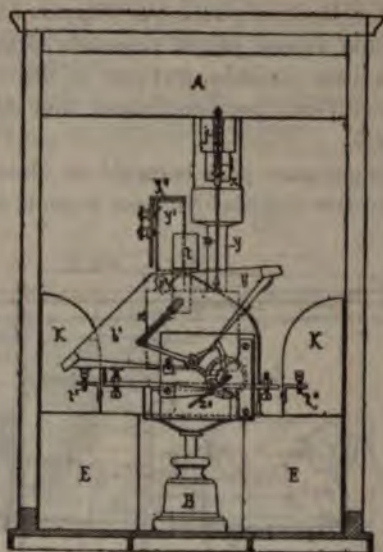
1 kilogramme de liquide a coulé dans le déverseur *b'*, l'équilibre se produit ; ce plateau culbute sous l'action du marteau P. La paroi médiane, qui divise le déverseur en deux vases de capacité égale, coupe instantanément le jet qui coule alors dans la partie symétrique, tandis que la balance allégée retombe du côté du poids, et ainsi de suite.

Le clapet *r*, mû par le jeu de la balance, a pour fonction d'amener à toutes les pesées un jet constant, quel que soit le débit, pendant le court intervalle qui précède l'équilibre, de telle façon que la chute de la colonne liquide n'influe en rien sur le poids réel du liquide contenu dans le vase.

Un frein à palettes ralentit les chutes du culbuteur *b'*. Un cadran à roues dentées G, actionné par le marteau, enregistre le nombre de pesées.

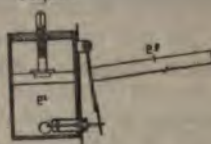
Enfin, dans le but d'obtenir un contrôle souvent précieux, le culbuteur *B*, sur un de ses côtés, est muni d'une petite chambre *P'*, appelée *chambre de jauge* (fig. 4). Son rôle est d'emprunter à chaque

FIG. 3.



pesée une quantité donnée de liquide, 1/500, par exemple, et d'amener ce témoin de densité dans le réservoir totaliseur *E*. La chambre de jauge *P'* s'emplit en même temps que le culbuteur, à l'aide d'un petit trou ménagé dans sa paroi et muni d'un flotteur.

FIG. 4.

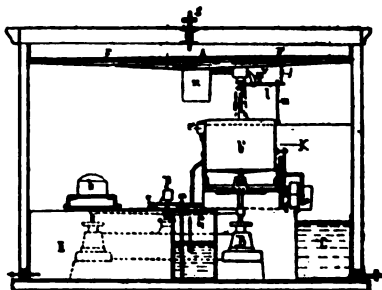


Le cadran indiquant le poids de la masse distillée, le totaliseur renfermant une quantité proportionnelle de chacune des portions du liquide qui a traversé l'appareil, il est évident que le contenu du totaliseur représentera la composition moyenne de tout le liquide soumis à l'expérience. Un densimètre permet d'en déduire au besoin le volume.

III. *Compteur à volume* (fig. 1, 2, 3). — Cet appareil n'est autre que le compteur à poids, dans lequel au poids est substitué un vase *b* de volume constant, dont le contenu, 1 litre par exemple, servira de tare.

Les deux plateaux de la balance, munis de leurs accessoires vides, doivent s'équilibrer parfaitement. Le liquide coule. Le vase tare *b* se trouve rempli. Il déverse son trop plein par le col de cygne *t* dans le déverseur *B'*. Un litre de liquide passe dans le déverseur; l'équilibre se produit. Le déversoir *B'* du compteur à volume, comme dans le compteur à poids, culbute sous l'action du marteau *P*. La paroi médiane du déverseur coupe le jet qui passe dans la partie symétrique, et ainsi de suite.

FIG. 5.



La marche de ce compteur est celle du compteur à poids ci-dessus décrit.

Le clapet *r* se place au-dessus du vase-tare *b*, où il remplit le même office, tout en facilitant à tous les culbutages le nivellement du liquide dans le vase-tare. Ce fait a une grande importance dans les débits variés. Il nous assure, quels que soient ces débits, des pesées constantes et exactes.

On voit que, grâce à ce dispositif, les fractions successives du liquide seront toujours de 1 litre, quelle que soit la densité, puisque, à chaque moment, la tare est représentée par 1 litre de liquide de même composition que celui qu'il s'agit de mesurer.

IV. *Association des deux compteurs*. — Si l'on envisage tour à tour le compteur à *poids constant* et le compteur à *volume constant*, on sera amené à les accoupler l'un à l'autre, de façon que le même liquide les traverse successivement.

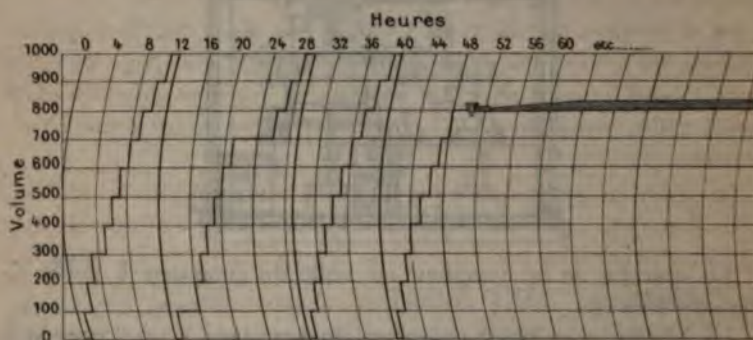
Connaissant l'unité de poids de l'un, l'unité de volume de l'autre, il deviendra facile, par un simple contact alternatif, pris sur un point quelconque des deux balances, de fixer, à l'aide d'un enre-

gisteur, le double diagramme horaire des poids et des volumes de la masse écoulee.

D'autre part, le quotient de ces deux nombres représente la densité du produit obtenu. Or, cette même donnée étant fournie par le totaliseur, l'on peut dire que l'appareil porte en lui-même le contrôle de son fonctionnement.

Ces résultats essentiels établis, si nous étudions la courbe tracée par les enregistreurs, nous remarquons qu'ils nous donnent encore, chose très importante en distillation, par exemple, les débits à tout instant de l'opération et, en quelque sorte, l'historique graphique de la marche de l'appareil pendant toute la distillation, heure par heure.

Pour cette démonstration, nous ne décrirons pas les enregistreurs usités dont la révolution du cadran dure huit jours et dont les feuilles, divisées en lignes verticales, représentent les heures.



Nous considérerons simplement la courbe obtenue pendant une opération sur le fac-simile ci-contre. Observons tout d'abord que le mouvement d'horlogerie de notre enregistreur amène un déplacement vertical de la plume, au moyen d'un contact quelconque, toutes les fois que le cadran enregistre 100 litres, par exemple.

Nous aurons donc autant de centaines de litres qu'il y aura de dents, et la course horizontale de la plume entre chaque dent représentera, grâce à la division de la feuille en heures, le temps que l'appareil aura mis à produire ces 100 litres. Si l'appareil subit un arrêt de fonctionnement, la plume nous donnera une horizontale qui, après lecture, nous représentera exactement en heures l'interruption du travail.

Appliquons ces données à l'étude de la courbe ci-dessus. Elle donne les volumes.

Cet examen nous dit d'abord que le débit moyen a été, à peu près constamment, de 100 litres à l'heure; que pendant les quatrième et cinquième heure de l'opération, le débit n'a été que de 50 litres à l'heure; que pendant les quatorzième, quinzième et seizième heure du même travail, l'appareil n'a fourni que 25 litres à l'heure; qu'enfin l'opération a subi un temps d'arrêt de la vingt-unième heure à la vingt-cinquième pendant laquelle l'appareil a donné 100 litres seulement.

La lecture du feuillet nous donne 8,800 litres. S'il y a des fractions, elles sont lisibles au cadran.

Si nous supposons les deux compteurs accouplés, le compteur à poids nous aura donné aussi son diagramme de poids.

Supposons toujours que la révolution entière des deux cadrans enregistreurs tournants soit de huit jours. A l'expiration de ce délai, les feuilles sont détachées et remplacées par de nouvelles, sur lesquelles on note le point de départ, et ainsi de suite.

Si nous prenons ces deux graphiques, que nous fassions sur chacun les totaux; que nous rapprochions, sur une page où elles sont collées, leurs données, le quotient de ces deux nombres étant la densité, nous aurons la récapitulation de notre huitaine de travail.

La série de graphiques, à la fin d'une campagne de distillation, nous donnera, heure par heure, les débits et tous les intervalles de travail qu'aura subi le rectificateur. Ces constatations intéressantes peuvent être conservées, transmises, tout comme des registres ordinaires.

Nous avons quelque peu insisté sur ces données pour en déduire plus facilement les nombreuses applications de l'appareil.

V. *Applications.* — Quels sont, au point de vue pratique, les avantages résultant de cet appareil?

Appliqué à la distillation ou à la rectification, il nous permet d'établir, d'abord, *des prix de revient indiscutables, sur une matière première donnée; de surveiller à tout instant la marche de la distillation*, tant au point de vue des produits obtenus, que des freintes si fréquentes, provenant d'un vice, d'un dérangement dans les colonnes de distillation. Ces freintes, en dehors de la perte sèche, souvent considérable dans l'état actuel de cette industrie, sont des *causes fréquentes d'incendies.*

Une série préliminaire d'opérations permettra au directeur d'une usine d'alcool, de rectification de pétrole ou d'huiles quelconques, d'établir, d'une façon sûre, la perte de fabrication. Dès que cette

freinte est dépassée, à l'inspection de la courbe horaire, il lui est facile de s'en rendre compte à tout instant, le vice de la colonne à distiller peut être promptement réparé.

De plus, la production du registre des courbes horaires est un document dont l'importance serait considérable, au point de vue de la justification de la gestion des intérêts sociaux.

Enfin, une des applications les plus importantes, au point de vue de la sécurité des prises en charge des produits obtenus par les distillateurs serait pour l'Etat une garantie sérieuse contre la fraude, favoriserait la rentrée des droits de circulation, tout en rendant à peu près impossibles les dissimulations par les fraudeurs, et les contestations si fréquentes de l'exercice chez les assujettis.

Le commerçant scrupuleux et honnête, obligé de lutter contre la concurrence du fraudeur, trop généralisée aujourd'hui, y trouverait une garantie aussi sérieuse que nécessaire.

Je me bornerai, pour en finir, à signaler sur une plus petite échelle les résultats importants que ce compteur est appelé à procurer dans une foule de cas où dans les laboratoires, la connaissance simultanée du poids, du volume et de la densité d'un liquide sont nécessaires, surtout si le liquide à mesurer est de manipulation dangereuse, comme l'éther, l'alcool, l'essence de pétrole, etc.

VI. — Nous terminerons cet exposé par une comparaison très succincte avec les appareils similaires les plus répandus. Nous pouvons dire, dès maintenant, que le principe de notre compteur est absolument nouveau et tout à fait différent de celui qui a servi de point de départ aux constructeurs étrangers.

Les compteurs à alcool, par exemple, sont usités en Autriche-Hongrie. Le fisc les utilise pour la prise en charge des produits obtenus. Ils sont encore employés en Russie, quelque peu en Allemagne. En France, leur usage se trouve peu répandu.

Le compteur allemand, le *Siemens*, dont tous les autres dérivent, se compose essentiellement d'un tambour cylindrique divisé en trois compartiments, qui tourne sur un axe. Dolainski et Weiser, constructeurs autrichiens, empruntent le tambour du Siemens et y ajoutent un collecteur. Beschorner, lui, accouple deux tambours Siemens. Siemens seul s'occupe de la densité et emploie une éprouvette qui actionne un mouvement d'horlogerie.

Comment se conduit cet appareil en présence de débits variés, comme volume et densité ?

M. Ch. Ordonneau, le chimiste distingué dont le nom fait autorité en la matière, nous fait l'honneur, dans un article de la *Revue*

universelle de distillerie (1), sur les compteurs à alcool, de comparer notre compteur à ses similaires étrangers.

« Ce compteur, dit-il en parlant du Siemens, est très bien conçu pour mettre à la sortie d'un rectificateur, par exemple, car le titre de l'alcool débité ne varie guère, en sorte que si le liquide sort à 96° par exemple, en remplissant l'alcoomètre d'alcool à 96°, on aura des indications très justes, mais lorsque le liquide possèdera un titre faible, la dilatation de l'alcoomètre ne sera plus en rapport avec celle de l'alcool qui coule et les indications du compteur seront sujettes à caution.

« Enfin, tous les compteurs à tambour emmagasinent de l'air et ont le grand inconvénient d'accuser des dépotages variables sur une quantité d'alcool déterminée, si dans le cours d'une expérience les débits des rectificateurs sont variés.

« Il y a toujours sur l'axe un frottement dont la résistance, quelque faible qu'elle soit, peut avoir une action sur l'enregistreur automatique.

« On nous dit beaucoup de bien sur un compteur français, le compteur Bedout. Basé sur un principe indiscutable, son mécanisme sans aucun frottement nous paraît d'une simplicité et d'une solidité dignes de remarque. De plus, les variations de débit n'ont aucune influence sur ses données qui restent rigoureusement justes et constantes.

Le compteur Bedout, qui est employé dans quelques distilleries françaises, est d'une construction toute différente. Il repose sur l'instrument de pesage par excellence, la balance, et sa tare est faite par l'alcool qui coule du rectificateur ou alambic, ce qui permet de vaincre tout d'abord les difficultés provenant des variations de température. »

J'ajoute que cet instrument n'est pas lié à une dimension spéciale ; mais qu'il peut, bien au contraire, affecter dans ses dimensions les proportions les plus favorables au mesurage automatique continu de la production *des plus petits comme des plus grands rectificateurs connus*.

(1) Numéros des 23-30 juillet 1893.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Sur les hydrates des alcoyl-amines; L. HENRY (*Bull. de l'Acad. de Belgique*, 1894, t. 27, p. 448). — Ces hydrates se préparent en ajoutant à la solution aqueuse des amines du carbonate de potassium sec; si les amines sont insolubles dans l'eau, on ajoute KOH à la solution chlorhydrique. L'auteur a préparé les mono-hydrates de mono-, bi- et triméthylamine, ceux des mono-, bi- et triéthylamines, des trois propylamines normales, de la mono- et de la diisobutylamine, de la mono- et de la diisoamylamine; il les décrit dans ce mémoire. Chaque fois que la combinaison directe avec l'eau est possible, on constate une élévation notable de température. La pipéridine donne $C^5H^{10}.AzH + H^2O$ et la pyridine $C^5H^5.AzH + H^2O$; la benzylamine donne $C^6H^5.CH^2.AzH^2 + H^2O$, tandis que la toluidine ne s'hydrate pas, ni directement, ni par scission du chlorhydrate; l'aniline ne s'hydrate pas non plus.

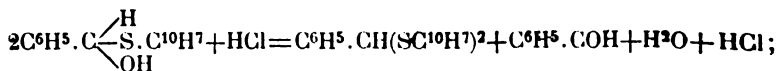
La pentaméthylène-diamine donne un hydrate à 2 molécules d'eau.

L'acétonitrile, les nitriles succinique et glutarique n'ont donné aucun hydrate, pas plus que l'acétamide. M. D.

Sur quelques thioacétals du naphthalène; E. COLSON (*Bull. de l'Acad. de Belgique* t. 27, p. 594). — Par le mélange de 1 molécule de benzaldéhyde avec 1 molécule de thionaphtol α en solution dans la ligroïne, on obtient des cristaux blancs fusibles à 48-49°

de $C^6H^5.C \begin{smallmatrix} \nearrow H \\ \searrow S.C^{10}H^7 \\ \searrow OH \end{smallmatrix}$, corps peu soluble à froid dans l'alcool et la

ligroïne, soluble dans l'éther. Au moyen d'un courant de HCl la réaction devient,



mais ce mercaptal se prépare mieux en mélangeant, en solution, 2 molécules de thionaphtol à une d'aldéhyde et soumettant au courant de HCl. Il fond à 136-137°; très soluble dans CS^2 , soluble dans le benzène et l'éther, moins dans l'alcool. Dans cette dernière préparation, il se forme une huile jaunâtre non étudiée.

Mêmes réactions pour le thionaphtol β ; le produit d'addition fond à 49°. Le mercaptal fond à 137°, corps blanc, un peu jaunâtre, cristallisant en lamelles brillantes disposées en étoiles. Soluble dans CS², presque insoluble dans l'alcool, beaucoup moins soluble dans l'éther que son isomère α . M. D.

Sur le bromhydrate d'isobutylcinchonine; Fernand VIAL (*Journ. de Ph. et de Ch.* (5), t. 30, p. 52). — La réaction faite au réfrigérant descendant donnant des produits difficiles à purifier, on chauffe à 100° pendant trois jours, en tubes scellés, 10 parties de cinchonine, 5 parties de bromure d'isobutyle et 10 parties d'alcool isobutylique. La réaction terminée, le mélange a une teinte rouge foncé uniforme.

On distille dans un courant de vapeur d'eau. Le résidu sec de la distillation est repris par l'eau au bain-marie. Le bromhydrate d'isobutylcinchonine se dissout ainsi que la matière colorante rouge et se sépare de la cinchonine qui n'a pas réagi. On fait cristalliser à plusieurs reprises le bromure, la matière colorante reste dans les eaux-mères. On lave finalement les cristaux au chloroforme qui dissout la matière et laisse un sel blanc.

Ou bien on peut traiter directement par le chloroforme la dissolution primitive diluée. La liqueur aqueuse est décolorée après quelques traitements.

Le bromhydrate d'isobutylcinchonine



perd son eau de cristallisation à 100°. Anhydre, il fond à 176°, puis se colore en brun et se décompose. Il est soluble dans l'eau, l'alcool, insoluble dans l'éther et le chloroforme.

Le pouvoir rotatoire $\alpha_D = +125,0$ en rotation dans l'eau ($p = 1,0$ / $t = 170^\circ$). P. A.

Sur le goudron de pin; par M. Adolphe RENARD (*C. R.* t. 119, p. 165). — Le goudron de pin, obtenu dans les Landes par carbonisation en meules du bois de pin maritime, se présente sous la forme d'un liquide épais, brun-foncé. Sa densité est 1,054. Soumis à la distillation, il fournit d'abord une petite quantité d'eau, puis un mélange d'hydrocarbures et de phénols distillant de 100 à 400°, que l'on sépare par un traitement à la lessive de soude qu'il importe d'employer bouillante, afin d'éviter d'émulsionner le produit. Après refroidissement, on soutire la liqueur alcaline qui, traitée par un acide, abandonne les phénols; l'huile surnageante, après avoir été

lavée à l'eau bouillante, peut être soumise à la distillation. On obtient ainsi environ :

| | |
|----------------------------------|-------|
| Eau..... | 3,5 % |
| Hydrocarbures avant 300°..... | 12 |
| Hydrocarbures de 300 à 360°..... | 45 |
| Phénols..... | 18 |
| Brai riche en rétène..... | 21,5 |

L'auteur a isolé par des distillations fractionnées, de la partie bouillant au-dessous de 300°, trois hydrocarbures, dont un carbure térébique.

Pour isoler le térébenthène, on recueille les produits distillant de 160 à 180°, on les débarrasse des produits oxygénés qu'ils renferment par ébullition avec du sodium, puis on les soumet à une dernière rectification.

Le térébenthène ainsi obtenu se présente sous la forme d'un liquide incolore, bouillant à 171-174°. Sa densité à 0° = 0,866.

Son pouvoir rotatoire est $\alpha_D = -19^\circ,1$. Son indice de réfraction = 1,4785.

Son analyse conduit à la formule $C^{10}H^{16}$.

Sa densité de vapeur = 4,6 (théorie, 4, 7).

Exposé sur le mercure dans une éprouvette remplie d'oxygène, il absorbe ce gaz plus rapidement que l'essence de térébenthine.

Le brome dans le sulfure de carbone donne un bromure $C^{10}H^{16}Br^2$ qui se décompose facilement. Par l'action directe du brome, on a un liquide sirupeux $C^{10}H^{12}Br^4$ laissant déposer de fines aiguilles au bout de quelques jours.

Le carbure absorbe le gaz chlorhydrique; par distillation dans le vide, on obtient comme résidu un *dichlorhydrate* solide, fondant à 49°,5.

L'acide sulfurique ordinaire dégage de la chaleur, au contact du carbure. Le liquide surnageant commence à bouillir à 170° et laisse un résidu polymérisé qui ne distille qu'au delà de 300°. Les produits passant vers 170° sont en grande partie formés de cymène.

Après le traitement à l'acide sulfurique fumant, il se fait un peu d'hexahydrure de cymène $C^{10}H^{20}$, inattaquable par le brome à froid et l'acide nitrique fumant.

P. A.

Dosage volumétrique de l'acide nitrique; D. MONNIER et H. AURIOL [*Arch. Sc. phys. nat. de Genève* (3), t. 34, p. 352]. — Les auteurs décrivent un appareil de leur invention destiné au dosage de l'acide nitrique libre ou combiné contenu dans les eaux.

Leur méthode est basée sur la réduction des nitrates en solution acide par l'hydrogène naissant obtenu au moyen de l'amalgame de sodium et de l'eau acidulée.

On concentre environ un demi-litre d'eau à analyser, on mesure le volume d'hydrogène dégagé par addition d'un poids donné d'amalgame de sodium, et on compare ce volume avec celui que donnerait, dans les mêmes conditions, le même poids d'amalgame décomposé par de l'eau pure ; la différence correspond à l'hydrogène employé à la réduction des nitrates.

Pour le détail des opérations (un dosage se fait en un quart d'heure) et pour la construction de l'appareil, nous renvoyons à la description et à la planche qui se trouvent dans le mémoire original.

P. G.

Séparation et dosage de l'étain et de l'antimoine dans un alliage; MENGIN (C. R. t. 119, p. 224). — Quand, d'un alliage, on a séparé l'antimoine et l'étain sous forme d'oxydes insolubles, en traitant par l'acide azotique, il est assez difficile de doser séparément ces deux éléments.

L'auteur a songé à réduire ces oxydes par l'hydrogène naissant.

Après avoir calciné les deux oxydes et en avoir pris le poids, on les introduit dans un verre de bohème avec une plaque ou une balle d'étain pur, de l'eau et de l'acide chlorhydrique. L'antimoine commence immédiatement à se réduire et l'oxyde d'étain est transformé en chlorure. On porte au bain de sable, car la réaction, très lente à froid, se fait beaucoup mieux à chaud (pour 1^{er},50 à 2 grammes d'oxydes, il faut trois heures environ en liqueur très acide). Il est bon d'agiter de temps en temps pour renouveler les contacts. On reconnaît que la réaction est terminée quand on n'aperçoit plus traces d'oxydes ; à ce moment, la liqueur est parfaitement limpide, et le métal réduit, très noir, se précipite rapidement au fond du vase quand on le retire du feu.

On décante la liqueur et on lave le précipité dans le verre avec de l'eau bouillie et refroidie à l'abri de l'air, on recueille le précipité sur un filtre qu'on lave à l'eau puis à l'alcool, on sèche à l'étuve puis on pèse. On a ainsi très exactement le poids de tout l'antimoine.

L'antimoine ne s'oxyde pas pendant le lavage.

Connaissant le poids des oxydes et celui de l'antimoine, on a le poids de l'étain par le calcul. On pourrait d'ailleurs précipiter ce métal de son chlorure par le zinc.

P. A.

Dosage des chlorures dans les produits d'origine organique; G. MEILLÈRE [*Journ. de Ph. et de Ch.* (5), t. 29, p. 497]. — Après avoir rappelé les difficultés qu'il y a à calciner les matières organiques sans perte de chlorures et les différents procédés employés pour éviter cette perte, l'auteur recommande l'emploi du nitrate de calcium.

Dans le cas de l'urine, par exemple, on évapore 5 à 10 centimètres cubes de liquide avec 5 à 10 centimètres cubes de solution de nitrate calcique au 1/5 dans une capsule en platine à fond plat, en ayant soin de bien répartir la matière sur la plus grande surface à la fin de l'opération. La dessiccation atteinte, il suffit d'élever légèrement la température pour voir le résidu passer du brun au jaune clair, puis au blanc par une sorte de combustion sans flamme, pendant laquelle il ne peut s'échapper la moindre trace de chlorure.

On reprend par l'eau et on filtre. La liqueur est exempte de phosphate, et on évite ainsi l'influence perturbatrice des phosphates pendant le dosage au nitrate d'argent en présence de chromate.

En opérant avec une solution calcique titrée, on peut procéder à une analyse complète des cendres, en tenant compte de la quantité de chaux introduite.

P. A.

Séparation et dosage de petites quantités d'alcools méthylique et éthylique; L. PRUNIER [*Journ. de Ph. et de Ch.* (5), t. 29, p. 407]. — La substance renfermant des traces d'alcools méthylique ou éthylique ou de leurs dérivés est traitée d'abord par la méthode de M. Berthelot, au moyen de l'acide iodhydrique. On rassemble le ou les éthers iodhydriques formés au moyen de chloroforme pur, on enlève l'iode libre par la potasse aqueuse, et on dose l'iode combiné en agitant la liqueur chloroformique avec une solution aqueuse d'azotate d'argent et un peu d'oxyde d'argent humide pour empêcher la liqueur de devenir acide.

Le poids d'iodure d'argent donnera le poids de l'iode; la solution aqueuse distillée donnera le ou les alcools. L'alcool éthylique sera caractérisé par sa transformation en iodoforme qu'on pèsera. L'alcool méthylique pourra être transformé en acide formique. Dans le cas d'un mélange des deux alcools, on connaîtra l'alcool méthylique par différence, puisqu'on connaît par l'azotate d'argent l'iode total, et par l'iodoforme la proportion de dérivés éthyliques.

On peut d'ailleurs prouver directement la présence de l'iodure

de méthyle en introduisant la liqueur chloroformique dans un petit baromètre tronqué et en voyant si le point d'ébullition est inférieur à 61°.

P. A.

Sur la recherche de l'abrastol dans les vins ; L. BRIAND *C. R.*, 1894, t. 118, p. 925). — A 50 centimètres cubes de vin placés dans une fiole d'un quart de litre, on ajoute 1 centimètre cube d'acide sulfurique pur, on agite, et l'on introduit dans le mélange 25 grammes de bioxyde de plomb pur. Après cinq minutes d'agitation énergique, on jette sur un filtre mouillé d'eau. On recueille 40 centimètres cubes du liquide qui filtre, et l'on y ajoute 1 centimètre cube de chloroforme : on agite pendant une minute environ, et si le vin renferme de l'abrastol, le chloroforme se charge d'une matière colorante jaune ; le dissolvant demeure parfaitement incolore avec tous les vins naturels. Par évaporation du chloroforme, on obtient avec les vins abrastolés un résidu jaune cristallin qui, traité par quelques gouttes d'acide sulfurique, donne une magnifique coloration verte.

La teinte jaune de la solution chloroformique est très nette dans un vin renfermant 1 centigramme d'abrastol par litre. La coloration verte observée sur le résidu par l'acide sulfurique n'est bien manifeste qu'avec 2 centigrammes par litre, dose bien inférieure à celle que l'on emploie.

P. A.

Sur le dosage de l'albumine par le procédé de Méhu ; L. RUIZAND [*Journ. de Ph. et de Ch.* (5), t. 29, p. 364]. — On sait que le procédé Méhu consiste à précipiter l'albumine par une solution d'acide phénique et d'acide acétique dans l'alcool et à laver le précipité par de l'eau bouillante saturée d'acide phénique.

L'auteur a observé que ce lavage entraînait un peu d'albumine, aujourd'hui surtout que le phénol plus pur, le phénol synthétique, est beaucoup plus soluble qu'on ne le croyait autrefois (8,5 0/0). Aussi recommande-t-il de laver le précipité dans des solutions froides à 3 ou 4 0/0 de phénol au maximum. On ne perd ainsi que 1,7 au lieu de 8 0/0 d'albumine, et de plus le précipité ne forme plus d'enduit visqueux, et la filtration est plus rapide.

P. A.

Sur les composés chloro-organiques de l'urine ; LAMBERT [*Journ. de Ph. et de Ch.* (5), t. 29, p. 446]. — Au sujet du travail de MM. Berlioz et Lépine, dont il a été rendu compte page 592, l'auteur fait remarquer qu'il n'est point nécessaire d'admettre, comme

le font ces chimistes, l'existence de combinaisons organiques chlorées, pour expliquer la perte de chlore par concentration et calcination de l'urine. Le dégagement du sel ammoniac, la décomposition du chlorure de magnésium, l'action du phosphate monosodique et des acides organiques sur les chlorures suffisent à expliquer la décomposition des chlorures *minéraux* existant dans l'urine (1).

P. A.

(1) MM. A. Petit et P. Terral, dans un travail accompagné de nombreuses expériences, arrivent à la même conclusion (*Journ. de Ph. et de Ch.* (5), t. 29, p. 585). En signalant comme réactions nouvelles : 1° que l'azotate de potassium n'est pas de nature à retenir la totalité du chlore des matières organiques; 2° que le carbonate de sodium détermine la formation d'un corps, très probablement le cyanate de sodium, que précipite le nitrate d'argent. Ils recommandent, au cas où on aurait à rechercher un chlorure organique dans l'urine (l'urine normale n'en renferme pas), de doser par pesée le chlore dans l'urine même, puis de faire un deuxième dosage par pesée sur le produit de la calcination de l'urine rendue alcaline dès le début de l'opération, par de la soude ou de la potasse pure, et en présence d'azotate de potassium.

(N. de la R.)

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 191. — Action de l'arc électrique sur le diamant, le bore amorphe et le silicium cristallisé, par M. Henri MOISSAN.

Diamant. — Dans un mémoire publié aux *Annales de Chimie et de Physique* (3^e série, t. 20), en 1847, Jacquelan a démontré que le diamant se transforme en graphite lorsqu'on le chauffe au milieu de l'arc électrique. Il est facile de rendre cette expérience visible pour tout un amphithéâtre en lui donnant la forme suivante.

Au moyen d'un faisceau de lumière électrique assez intense, on projette sur un écran l'image de deux charbons cylindriques entre lesquels on peut faire jaillir un arc d'intensité moindre. L'un des charbons, très légèrement creusé, supporte un diamant brut ou taillé, de 100 à 200 milligrammes, dont l'image est projetée dans ces conditions avec une grande netteté. On approche ensuite ces charbons avec lenteur, de façon à faire jaillir l'arc sur le côté et à échauffer entement le diamant pour qu'il n'éclate pas tout d'abord. Aussitôt que la température est assez élevée, le diamant est porté à l'incandescence, et on le voit bientôt foisonner sans fondre et se recouvrir de masses noires, entièrement formées de graphite. Examiné après l'expérience, ce graphite se présente sous forme de lamelles hexagonales, séparées les unes des autres et facilement transformables en oxyde graphitique, sous l'action du mélange de chlorate de potassium et d'acide azotique.

On peut disposer cette expérience d'une autre façon, en plaçant au milieu du four électrique que j'ai décrit précédemment (1) le diamant enfermé dans un petit creuset en charbon de cornue. J'ai réalisé cette expérience avec un arc de 70 volts et 400 ampères; le cristal commence par se briser en menus fragments, suivant les plans de clivage. Enfin, si la température continue à s'élever,

(1) H. MOISSAN, Description d'un nouveau four électrique (*Comptes rendus* t. 115, p. 1031).

chaque petite masse foisonne abondamment et la transformation en graphite est complète. Les lamelles irrégulières ou hexagonales se désagrègent avec facilité, et fournissent, par oxydation, un oxyde graphitique d'une belle couleur jaune.

A la température de l'arc, même si cet arc n'est pas très puissant (1), la forme stable du carbone est donc le graphite.

Dans de nombreuses expériences, j'ai eu l'occasion de chauffer des diamants bruts ou taillés, entourés d'une brasque de charbon, à la température de 2000° du chalumeau à oxygène. Dans ces conditions, le diamant s'est quelquefois recouvert d'une couche noire assez adhérente, qui disparaissait lentement dans le mélange de chlorate de potassium et d'acide azotique, mais je n'ai jamais obtenu de graphite.

Je ferai remarquer aussi qu'en brûlant des diamants du Cap pour en obtenir les cendres et les soumettre à l'analyse, j'ai toujours vu qu'au moment de sa combustion, le diamant se recouvrait d'un enduit noir, fait qui avait été signalé autrefois par Lavoisier et vérifié depuis par M. Berthelot.

Bore. — Lorsqu'on place dans l'arc électrique du bore amorphe pur, préparé au moyen du magnésium (2), en projetant l'expérience comme nous l'avons indiqué précédemment, on voit le bore devenir rouge, s'entourer d'une grande auréole verte, puis disparaître sans présenter aucun phénomène de fusion. Après l'expérience, on trouve à l'extrémité de l'électrode des masses noires à aspect fondu, présentant quelques points cristallisés, et qui sont formées par un horure de carbone de composition très simple.

Dans cette dernière expérience, il est très important d'avoir des électrodes en charbon aussi pur que possible. On ne doit pas oublier non plus que, si la masse de bore est un peu grande, en même temps que la combinaison de bore et de carbone se produit, il peut se faire de l'acide borique qui fond avec rapidité, entre en ébullition, mais peut être enlevé ensuite facilement, au moyen de l'eau bouillante.

Silicium. — Le silicium cristallisé, préparé par la méthode d'Henri Sainte-Claire Deville, est placé entre les deux charbons. Dès que l'arc jaillit, on voit très bien sur l'image projetée, le sili-

(1) Nous avons pu transformer avec facilité un diamant en graphite dans un petit creuset de charbon formant l'extrémité de l'électrode positive d'un arc de 30 volts et 40 ampères. Cet arc était produit par une petite machine dynamo actionnée par un moteur à gaz de 4 chevaux.

(2) H. MOISSAN, Préparation du bore amorphe (*Comptes rendus*, t. 114, p. 392).

cium entrer en fusion, puis donner naissance à une véritable ébullition. Lorsque les électrodes sont refroidies, on trouve sur leur sommet, au milieu du graphite qui s'est formé, des cristaux, d'un vert pâle, de siliciure de carbone.

A cette haute température, le bore et le silicium peuvent donc facilement se combiner au carbone.

N° 192. — Préparation et propriétés du siliciure de carbone cristallisé; par M. Henri MOISSAN.

Le siliciure de carbone amorphe a été découvert par M. Schutzenberger, qui l'a obtenu le premier sous forme d'une poudre amorphe très stable de couleur verdâtre. Nous devons rappeler à ce sujet que, dans différentes notes publiées aux *Comptes rendus*, MM. Schutzenberger et Colson ont indiqué l'existence de nombreux composés renfermant du silicium et du carbone unis à de l'oxygène, du soufre ou de l'azote. M. Acheson a indiqué, il y a déjà plus de deux années, qu'il était possible de préparer ce corps sous forme de beaux cristaux, par l'action de l'arc sur un mélange de silice, de carbone et de chlorure de sodium. Il lui a donné le nom de carborandum.

L'étude de l'action de l'arc électrique sur le silicium nous a conduit à préparer ce siliciure de carbone très bien cristallisé par quatre procédés différents.

1° *Combinaison directe du silicium avec le carbone.* — En essayant de faire dissoudre du carbone dans le silicium maintenu en fusion, au moyen d'un four à vent, nous avons obtenu, il y a plusieurs années déjà, ce composé sous forme de beaux cristaux dont la longueur atteignait plusieurs millimètres. Ces cristaux étaient mis en liberté en dissolvant le culot de silicium dans un mélange bouillant d'acide azotique monohydraté et d'acide fluorhydrique. Cette première préparation nous démontre que le siliciure de carbone se forme avec facilité au milieu d'un dissolvant à une température comprise entre 1200 et 1400°.

On prépare le même composé beaucoup plus simplement en chauffant au milieu de mon four électrique un mélange de silicium et de carbone dans les proportions de 12 de carbone et de 28 de silicium. On obtient dans ces conditions un amas de cristaux qui se purifient très bien en les maintenant d'abord dans un mélange à l'ébullition d'acide fluorhydrique et d'acide azotique monohydraté, puis en les traitant par le mélange oxydant de M. Berthelot: acide azotique et chlorate de potassium. Les cristaux sont le plus souvent colorés en jaune, mais peuvent être tout à fait transparents et quel-

quelquefois présenter la couleur bleue du saphir. Les cristaux transparents se préparent en opérant rapidement dans un creuset de charbon fermé et en employant du silicium aussi exempt de fer que possible.

2° *Cristallisation dans le fer fondu.* — On chauffe dans le four électrique du siliciure de fer en présence d'un excès de silicium. Le culot qui reste après l'expérience est attaqué par l'eau régale pour enlever tout le fer. Le résidu cristallin est maintenu plusieurs heures dans un mélange d'acide azotique monohydraté et d'acide fluorhydrique, enfin traité huit à dix fois par le mélange oxydant au chlorate de potassium.

On obtient de même un culot métallique contenant des cristaux de siliciure de carbone en chauffant dans le four électrique un mélange de fer, de silicium et de carbone ou, plus simplement, un mélange de fer, de silice et de charbon.

3° *Réduction de la silice par le charbon.* — On peut obtenir le même composé en réduisant la silice par le charbon dans le creuset du four électrique (1). Les cristaux de siliciure de carbone ainsi préparés sont moins colorés que ceux qui ont été préparés par solubilité dans le fer, à la condition d'employer de la silice et du charbon bien purs.

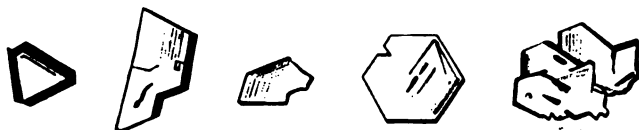
4° *Action de la vapeur de carbone sur la vapeur de silicium.* — Un procédé plus original de préparation du siliciure de carbone cristallisé consiste à faire réagir la vapeur de carbone sur la vapeur de silicium. L'expérience se fait dans un petit creuset de charbon de forme allongée et renfermant un culot de silicium. Le bas du creuset est porté à la plus haute température du four électrique. Après l'expérience, on trouve dans l'appareil des aiguilles prismatiques très peu colorées, très dures et très cassantes de siliciure de carbone.

Propriétés. — Le siliciure de carbone cristallisé est, comme on vient de le voir, un composé qui se produit à haute température. Sa stabilité est très grande, il résiste aux réactifs les plus énergiques. M. Schutzenberger avait d'ailleurs établi nettement cette propriété pour le siliciure amorphe.

Le siliciure de carbone bien exempt de fer est incolore ; ses cristaux très nets se présentent quelquefois sous forme d'hexagones réguliers. Quelques-uns possèdent, mais rarement, des impressions

(1) Comme nous n'avons rien voulu publier sur ce sujet avant de terminer nos recherches sur le diamant, la priorité de la préparation au four électrique appartient à M. Acheson.

triangulaires et des stries parallèles ; à première vue, pour un œil exercé, il est impossible de les confondre avec celles du diamant. Du reste, ces cristaux agissent vivement sur la lumière polarisée, et dans ces conditions s'irisent de belles couleurs. Leur densité est de 3,12 ; ils possèdent une grande dureté, rayent avec facilité l'acier chromé et le rubis. Il suffit de frotter, avec une pointe de bois dur, quelques poussières de siliciure de carbone cristallisé sur la surface polie d'un rubis pour obtenir des raies profondes et très accusées.



Grossissement : 10 diamètres.

Chauffés dans l'oxygène à la température de 1000°, ils sont inaltérables. On peut les chauffer de même à l'air au moyen du chalumeau de Schlœsing sans qu'il y ait trace de combustion. La vapeur de soufre ne les attaque pas à 1000°. Dans un courant de chlore à 600° pendant une heure et demie, l'attaque n'est que superficielle (1). Elle devient complète à une température voisine de 1200°. L'azotate de potassium ou le chlorate de potassium en fusion ne produisent aucune attaque.

Il en est de même de l'acide sulfurique bouillant, de l'acide chlorhydrique et de l'acide azotique. L'eau régale et le mélange d'acide azotique monohydraté et d'acide fluorhydrique qui dissout avec facilité le silicium sont sans action sur les cristaux de siliciure de carbone.

Le chromate de plomb attaque ce composé ; mais, pour brûler complètement le carbone dans un tube de verre, il faut répéter l'opération plusieurs fois sur le même échantillon.

La potasse caustique en fusion désagrège ce siliciure, lui fait d'abord subir un véritable clivage, puis finit par le dissoudre après une heure de chauffe au rouge sombre, avec production de carbonate et de silicate de potassium. Cette dernière réaction permet de doser la silice, tandis que le carbone peut être pesé sous forme d'acide carbonique par combustion, en présence du chromate de plomb.

Analyse. — Le dosage du carbone se fait sur 100 à 200 milligrammes, que l'on chauffe dans une nacelle de platine contenant

(1) Sur 0^g,283 on n'a perdu dans ces conditions que 0^g,012.

du chromate de plomb à une température un peu supérieure à 1000°. L'expérience se fait dans un tube de porcelaine de Berlin, traversé par un courant continu d'oxygène.

Le silicium, pesé à l'état de silice, a été obtenu en attaquant 200 milligrammes de siliciure par un mélange d'azotate et de carbonate de potassium en fusion, le résidu a été repris par l'acide chlorhydrique, puis évaporé à sec. Une fois l'attaque terminée, l'analyse se conduit comme un dosage de silice dans un silicate.

Nous avons obtenu ainsi les chiffres suivants :

| | I. | II. | Théorie. |
|----------------|-------|-------|----------|
| Silicium | 69.70 | 69.85 | 70 |
| Carbone | 30.00 | 29.80 | 30 |

Ces analyses nous ont permis d'établir que les cristaux de siliciure de carbone, obtenus par les différents procédés que nous avons décrits, répondaient tous à la formule SiC .

A ces températures de l'arc électrique, il ne se produit qu'une seule combinaison du silicium et du carbone, la plus simple, celle qui est formée d'une molécule de chaque élément. Ce siliciure dont la stabilité est si grande sera, pour nous, le type de toute une classe de composés préparés au moyen du four électrique et que nous décrirons successivement.

N° 193. — Préparation et propriétés du borure de carbone; par M. Henri MOISSAN.

Dans l'action de l'arc électrique (1) sur le bore, le silicium et le carbone, nous avons déjà appelé l'attention sur l'existence de composés nouveaux, cristallisés, produits à très haute température, possédant une stabilité telle qu'ils sont inattaquables par la plupart de nos réactifs, et ayant une dureté assez grande pour être voisine, égale ou même supérieure à celle du diamant. Nous avons déjà donné plusieurs procédés de préparation du siliciure de carbone (2) et nous décrirons aujourd'hui un nouveau composé similaire, le borure de carbone.

Deville et Wöhler (3) ont indiqué, en 1857, l'existence d'une

(1) H. MOISSAN, Action de l'arc électrique sur le diamant, le bore amorphe et le silicium cristallisé (*Comptes rendus*, t. 117, p. 423).

(2) H. MOISSAN, Préparation et propriété du siliciure de carbone cristallisé (*Comptes rendus*, t. 117, p. 425).

(3) WÖHLER et SAINT-CLAIRE DEVILLE, *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. 52, p. 63.

variété de bore à laquelle ils ont donné le nom de *bore adamantin*. M. Hampe (1), reprenant cette expérience, a démontré qu'on se trouvait en présence d'un mélange de différents composés renfermant en particulier un borure d'aluminium et un carbo-borure d'aluminium, tous les deux définis et cristallisés.

Dans des recherches plus récentes sur le même sujet, M. Joly (2) a pu isoler dans ce mélange une petite quantité d'un borure de carbone dans lequel le dosage du carbone, après attaque par le chlore, l'a conduit à la formule Bo^{C} .

Lorsque l'on fait réagir le bore sur le carbone, à la température du four électrique, il se forme deux borures : l'un stable, l'autre attaquant par le mélange de chlorate de potassium et d'acide azotique. Le premier répond à la formule Bo^{C} ; c'est ce composé qui fera le sujet de la présente note.

Formation. — Ce borure de carbone peut se produire :

1° Lorsque l'on fait jaillir l'arc électrique entre deux charbons agglomérés, au moyen d'un mélange d'acide borique et de silicate d'alumine. Dans ces conditions, il est toujours souillé de siliciure de carbone ;

2° Quand on place une petite quantité de bore au milieu de l'arc électrique ;

3° En chauffant au four électrique, vers 3500°, du bore pur dans un petit creuset de charbon muni de son couvercle ;

4° Ce borure se forme aussi au milieu des métaux en fusion. Il se produit lorsque l'on chauffe au four électrique dans un creuset de charbon un borure de fer riche en bore ; on attaque ensuite le culot fondu par l'acide chlorhydrique, puis par l'eau régale ; et l'on sépare un résidu noir formé de graphite et de borure de carbone.

Si l'on a employé pour cette expérience de la fonte siliceuse, le résidu obtenu, après traitement par les acides, est formé par un mélange de borure de carbone et de siliciure de carbone ;

5° En soumettant à l'action dissolvante de l'argent et du cuivre, chauffés au four électrique, un mélange de charbon de sucre et de bore pur. Il se produit, dans ce cas, des cristaux très nets de borure de carbone.

Préparation par union directe du bore et du carbone. — 1° On chauffe au four électrique dans un creuset de charbon un mélange de 66 parties de bore amorphe et de 12 parties de charbon de

(1) HAMPE, *Annalen der Chemie*, t. 183, p. 75.

(2) JOLY, Sur le bore (*Comptes rendus*, t. 97, p. 456).

sucré. Le courant employé mesure 250 à 300 ampères et 70 volts. La réaction est terminée en six à sept minutes.

Après refroidissement du creuset, on recueille une masse noire d'un aspect graphitoïde à cassure brillante, présentant un commencement de fusion. Après attaque prolongée par l'acide azotique fumant, la matière se désagrège et il reste une poudre cristalline à laquelle on fait subir six traitements au chlorate de potassium et à l'acide azotique monohydraté. On lave à l'eau, puis on sèche.

2° *Préparation par dissolution dans le borure de fer.* — Le fer se combine au bore avec facilité pour produire des borures définis que nous décrirons plus tard. Lorsqu'on ajoute à du fer un excès de bore et de carbone et que l'on chauffe le tout au four électrique dans les conditions précédentes, il se forme un culot à cassure très brillante. Après attaque par l'eau régale, le métal abandonne un résidu formé presque entièrement de borure de carbone. Les cristaux, dans ce cas, sont mal définis; après six attaques au chlorate de potassium, ils ne renferment plus de graphite et leur analyse conduit à la formule Bo^6C .

3° *Préparation par dissolution dans le cuivre et dans l'argent.* — Le fer dissolvant avec facilité un notable excès de bore, nous avons cherché à employer, dans cette préparation, des métaux qui, au moment où ils se refroidissent, ne forment pas de combinaisons déterminées avec ce métalloïde. L'argent et surtout le cuivre nous ont fourni les meilleurs résultats.

Le borure de carbone obtenu dans l'argent après attaque de ce métal par l'acide azotique est d'une grande pureté, mais sa cristallisation est confuse. Avec le cuivre, on obtient des cristaux brillants d'une grande netteté.

On prépare un mélange intime de bore et de charbon de sucre comme nous l'avons indiqué précédemment (bore 66, carbone 12) et l'on place 15 grammes de ce mélange dans un creuset de charbon avec 150 grammes de grosse limaille de cuivre bien pur (1).

La chauffe dure de six à sept minutes avec un courant de 350 ampères et 70 volts. Quelques instants après, on retire du four un culot malléable qui a conservé l'aspect du cuivre métallique, bien que légèrement noirci à la surface. La fusion se fait très rapidement; il est facile d'obtenir en trois heures la quantité de culots de cuivre nécessaires à la préparation de 200 grammes environ de borure de carbone.

(1) Il faut avoir soin que cette limaille de cuivre ne renferme pas de sable qui fournirait du siliciure de carbone cristallisé.

Une simple attaque par l'acide azotique ordinaire permet d'obtenir le borure très bien cristallisé et ne renfermant plus qu'une petite quantité de graphite. Pour séparer ce dernier corps, on fait subir au mélange six à huit attaques au chlorate de potassium sec et à l'acide azotique concentré, puis on le traite par l'acide sulfurique bouillant pendant plusieurs heures. Enfin on le laisse digérer à nouveau avec le mélange de chlorate, on lave à l'eau, puis on sèche.

Propriétés. — Ce borure de carbone appartient, comme nous le faisons remarquer plus haut, à la même classe de composés que le siliciure de carbone (1). Il possède, comme lui, une grande stabilité et une grande dureté. Le borure de carbone se présente en cristaux noirs, brillants, d'une densité de 2,51.

Le chlore l'attaque au-dessous de 1000° sans incandescence, ainsi que l'a fait remarquer M. Joly. Il se forme un chlorure de bore et il reste un résidu de carbone poreux très brillant. Le brome et l'iode sont sans action.

Chauffé dans l'oxygène à 500°, il ne produit pas d'acide carbonique, mais à 1000° il brûle lentement, avec plus de difficulté que le diamant, en fournissant de l'acide carbonique et un résidu noir enduit d'acide borique fondu.

Le soufre ne réagit pas sur le borure de carbone à la température de ramollissement du verre. Il en est de même du phosphore et de l'azote à 1200°. Ce composé est inattaquable par tous les acides. L'acide fluorhydrique concentré, l'acide azotique monohydraté ou leur mélange ne l'attaquent pas à l'ébullition. Chauffé en tube scellé à 150° pendant quatre heures, il n'abandonne rien à l'acide azotique fumant. Les solutions concentrées d'acide iodique et d'acide chromique sont aussi sans action à l'ébullition ou en tubes scellés à la température de 150°.

Au rouge sombre, il est attaqué par la potasse en fusion et par un mélange fondu de carbonate de sodium et de potassium. Le caractère le plus curieux de ce nouveau composé est son excessive dureté; tandis que le siliciure de carbone arrive péniblement à polir le diamant sans pouvoir le tailler, il nous a été possible de produire des facettes sur un diamant au moyen de poussière de borure de carbone.

(1) On sait que ce siliciure de carbone, découvert à l'état amorphe par M. Schützenberger, a été préparé industriellement en 1892 par M. Atkesson sous le nom de *carborundum*. Nous avons décrit en 1893 un certain nombre de préparations et de propriétés de ce corps.

Ce composé est en effet très friable; on peut l'obtenir en poudre fine dans un mortier d'Abiche neuf, le mélanger d'huile et s'en servir au lieu d'égrisée sur une meule neuve en acier pour la taille des diamants. La dureté de ce borure paraît être plus faible que celle du diamant, car l'usure est plus lente, mais les facettes se taillent avec une grande netteté et c'est, je crois, le premier exemple d'un corps défini pouvant tailler le diamant. La dureté de ce composé est donc supérieure à celle du siliciure de carbone.

Analyse: Dosage du carbone. — Nous avons dosé le carbone par deux méthodes différentes: 1° en attaquant la matière par le chlore, en chauffant ensuite la nacelle dans un courant d'hydrogène et enfin en brûlant le charbon dans un courant d'oxygène: du poids de l'acide carbonique recueilli on déduisait la teneur en carbone; 2° un poids déterminé de borure de carbone est mélangé de chromate de plomb en grand excès et chauffé ensuite à haute température dans un tube de porcelaine. On recueille et on pèse l'acide carbonique qui donne ainsi la quantité de carbone.

Dosage du bore. — Le borure de carbone est attaqué par un mélange de carbonate de potassium et de sodium dans un creuset de platine; on reprend ensuite par l'eau, on additionne d'acide azotique et le dosage du bore est effectué par l'alcool méthylique et la chaux, ainsi que je l'ai décrit dans une Note précédente (1).

Nous avons obtenu les chiffres suivants:

| | I. | II. | III. | Théorie. |
|---------------|-------|-------|-------|----------|
| Bore | 84.57 | 84.49 | 84.52 | 84.62 |
| Carbone | 15.60 | 14.91 | 15.55 | 15.38 |

N° 194. — Préparation au four électrique d'un carbure de calcium cristallisé; propriétés de ce nouveau corps; par M. Henri MOISSAN.

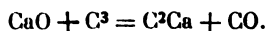
L'étude des carbures métalliques est peu avancée. On sait depuis longtemps que certains métaux en fusion peuvent dissoudre des quantités variables de carbone. Mais la classe des carbures ne renferme guère que des composés formés le plus souvent par dissolution d'un carbure défini dans un grand excès de métal. Si l'on n'arrive pas à préparer dans nos fourneaux de laboratoire des carbures cristallisés, cela tient à ce que la température n'est pas assez élevée. Le four électrique permettant d'atteindre une limite voisine de 3500° nous mettait à même d'aborder cette étude dans de meilleures conditions.

(1) H. MOISSAN, Sur le dosage du bore (*Comptes rendus*, t. 116, p. 1087).

Carbure de calcium. — Wöhler (1) avait démontré que, par l'action du carbone sur l'alliage de zinc et de calcium, on obtenait un mélange de différents composés fournissant, en présence de l'eau à la température ordinaire, un dégagement de gaz acétylène. Nous rappellerons aussi, dans un autre ordre d'idées, que Winkler (2) avait indiqué la réduction des carbonates alcalino-terreux par le magnésium. M. Maquenne (3), reprenant et étudiant plus complètement cette réaction, a préparé un carbure de baryum impur, qui, au contact de l'eau, produisait de l'acétylène ne renfermant que de 3 à 7 0/0 d'hydrogène.

Préparation. — On fait un mélange intime de 120 grammes de chaux de marbre et de 70 grammes de charbon de sucre ; on place une partie de ce mélange dans le creuset du four électrique, et l'on chauffe, pendant quinze à vingt minutes, avec un courant de 350 ampères et 70 volts.

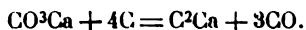
On obtient, dans ces conditions, un carbure ou acétylure répondant à la formule C^2Ca , d'après l'équation suivante :



On laisse à dessein la chaux en léger excès, puisque le creuset fournit la quantité de charbon nécessaire à un carbure défini. Le rendement est de 120 à 150 grammes environ.

Le carbonate de chaux peut être substitué à la chaux dans ce mélange, mais ce procédé est moins avantageux à cause du plus grand volume des substances employées.

La formule suivante indique, dans ce cas, les proportions de carbonate de calcium et de charbon :



Le produit obtenu dans les deux expériences présente le même aspect. C'est une masse noire, homogène, qui a été fondue et qui a pris exactement la forme du creuset.

Propriétés physiques. — Cette masse de carbure se clive avec une très grande facilité et présente une cassure nettement cristalline. Les cristaux qui peuvent être détachés ont un aspect mordoré, sont opaques, brillants. Leur densité, prise dans le benzène à la température de 18°, est de 2,22 ; ce carbure est insoluble dans tous

(1) WÖHLER, Préparation de l'acétylène par le carbure de calcium (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. 125, p. 120).

(2) WINKLER, *Berichte*, t. 23, p. 120, et t. 12, p. 62.

(3) MAQUENNE, Sur une nouvelle préparation de l'acétylène (*Ann. Chim. Phys.*, 6^e série, t. 28, p. 257).

les réactifs, dans le sulfure de carbone, dans le pétrole et dans le benzène.

Propriétés chimiques. — L'hydrogène n'agit pas à chaud ou à froid sur le carbure de calcium.

Le chlore sec est sans action à froid. A la température 245° le carbure devient incandescent dans une atmosphère de chlore ; il se produit du chlorure de calcium et il reste du charbon, mais le poids de ce corps simple est inférieur au poids du carbone de l'acétylure. Le brome réagit à 350° , et la vapeur d'iode décompose aussi ce carbure avec incandescence à 305° .

Le carbure de calcium brûle dans l'oxygène au rouge sombre en fournissant du carbonate de calcium. Dans la vapeur de soufre, l'incandescence se produit vers 500° avec formation de sulfure de calcium et de sulfure de carbone.

L'azote pur et sec ne réagit pas même à 1200° . La vapeur de phosphore au rouge transforme le carbure de calcium en phosphure sans incandescence. La vapeur d'arsenic au contraire réagit avec un grand dégagement de chaleur en produisant de l'arséniure de calcium.

Au rouge blanc, le silicium et le bore sont sans action sur ce composé.

Le carbure de calcium ne réagit pas sur la plupart des métaux. Il n'est pas décomposé par le sodium et le magnésium à la température de ramollissement du verre. Avec le fer, il n'y a pas d'action au rouge sombre, mais à haute température, il se forme un alliage carburé de fer et de calcium. L'étain ne paraît pas avoir d'action au rouge, tandis que l'antimoine fournit à la même température un alliage cristallin renfermant du calcium.

L'action la plus curieuse présentée par ce carbure de calcium est celle qu'il fournit avec l'eau. Dans une éprouvette remplie de mercure, on fait passer un fragment de ce carbure, puis on ajoute quelques centimètres cubes d'eau ; il se produit aussitôt un violent dégagement de gaz qui ne s'arrête que lorsque tout le carbure est décomposé, enfin il reste dans le liquide de la chaux en suspension. Ce corps gazeux est de l'acétylène pur (1) entièrement absor-

(1) Ce gaz est bien de l'acétylène pur, car l'analyse eudiométrique nous a donné les chiffres suivants :

| | | | |
|---------------------|-------|------------------------------------|-------|
| Gaz analysé..... | 1.28 | Ap. potasse..... | 11.98 |
| Oxygène..... | 15.15 | Contraction..... | 1.93 |
| Gaz total..... | 16.43 | CO ² par différence.... | 2.52 |
| Ap. étincelle | 14.50 | | |

Si le gaz était de l'acétylène C^2H^2 , nous aurions théoriquement 1,95 comme

bable par le sous-chlorure de cuivre ammoniacal en ne laissant dans le haut du tube qu'un ongle presque imperceptible d'impureté. Cette décomposition par l'eau se produit avec dégagement de chaleur, mais sans aller jamais jusqu'à l'incandescence,



Cette réaction interviendra dans nos recherches aussitôt que le carbure se trouvera au contact d'un liquide renfermant de l'eau.

Ce carbure ou acétylure de calcium nous fournit donc un moyen facile de préparation de l'acétylène pur. Il vient s'ajouter aux procédés déjà indiqués par M. Berthelot dans l'étude magistrale qu'il a publiée sur ce composé.

Si l'on fait réagir la vapeur d'eau au rouge sombre sur le carbure de calcium, la réaction se produit avec une énergie beaucoup plus faible. Le carbure ne tarde pas à se recouvrir, en effet, d'une couche de charbon et de carbonate qui limite l'action de la vapeur d'eau, et le dégagement gazeux formé, en grande partie, d'hydrogène et d'acétylène, est beaucoup moins rapide.

Les acides réagiront sur ce carbure surtout lorsqu'ils seront étendus. Avec l'acide sulfurique fumant, il se produit un dégagement assez lent, et le gaz paraît s'absorber en grande partie. L'acide ordinaire produit une décomposition beaucoup plus vive, et prend une odeur aldéhydrique marquée.

Avec l'acide azotique fumant, il n'y a pas de réaction à froid, et l'attaque est à peine sensible à l'ébullition. L'acide azotique très étendu fournit de l'acétylène.

Une solution étendue d'acide iodhydrique fournit aussi un dégagement d'acétylène pur. Il en est de même avec une solution d'acide chlorhydrique. Chauffé au contraire avec le gaz acide chlorhydrique sec, il se produit au rouge vif une incandescence marquée, et il se dégage un mélange gazeux très riche en hydrogène.

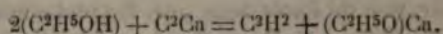
Certains oxydants agissent avec une grande énergie sur ce composé. L'acide chromique fondu devient incandescent au contact du carbure de calcium en dégageant de l'acide carbonique. La solution d'acide chromique ne dégage du carbure que de l'acétylène. Le chlorate de potassium et l'azotate de potassium en fusion n'at-

traction et 2,56 comme volume de l'acide carbonique. Une autre analyse eudiométrique a donné un résultat identique. Cette preuve était bien suffisante pour établir la pureté du gaz obtenu; nous avons tenu cependant à déterminer la densité de ce carbure gazeux. Deux expériences nous ont fourni les chiffres 0,907 et 0,912. M. Berthelot a indiqué comme densité de l'acétylène 0,92 et la densité théorique est 0,90.

taquent pas sensiblement le carbure de calcium. Il faut les porter au rouge pour que la décomposition se produise avec incandescence et formation de carbonate de calcium. Le bioxyde de plomb l'oxyde avec incandescence au-dessous du rouge sombre, et le plomb provenant de la réduction renferme du calcium.

Broyé avec du fluorure de plomb, à la température ordinaire, le carbure de calcium devient incandescent.

Chauffé en tube scellé avec l'alcool anhydre à 180°, le carbure de calcium fournit de l'acétylène et de l'éthylate de calcium.



Le gaz acétylène obtenu dans cette réaction est complètement absorbable par le sous-chlorure de cuivre ammoniacal, mais il fournit un acétylure noir qui semble indiquer l'existence de carbures acétyléniques.

L'action violente exercée par l'acétylène sur le chlore, démontrée par M. Berthelot (1), peut être mise en évidence de la façon suivante.

Dans un flacon contenant de l'eau froide bien saturée de chlore, on laisse tomber quelques fragments de carbure de calcium. Il se dégage aussitôt des bulles d'acétylène qui prennent feu au contact du chlore en même temps qu'on perçoit nettement l'odeur des chlorures de carbone.

Cette forme de décomposition peut fournir une belle expérience de cours.

Analyse. — Les dosages du carbone et du calcium dans le composé cristallisé, que nous venons de décrire, nous ont fourni les chiffres suivants (2) :

| | I. | II. | III. | IV. | Théorie. |
|---------------|------|------|------|------|----------|
| Calcium | 62,7 | 62,1 | 61,7 | 62,0 | 62,5 |
| Carbone | 37,3 | 37,8 | " | " | 37,5 |

En résumé, aussitôt que la température est assez élevée le calcium métallique ou ses composés forment avec facilité, au contact du carbone, un carbure ou acétylure de formule C^2Ca .

(1) BERTHELOT, Recherches sur l'acétylène (*Ann. Chim. Phys.*, t. 67, p. 52).

(2) Le dosage du calcium a été fait avec facilité après décomposition par l'eau de l'acétylure et en tenant compte pour les n° 3 et 4 d'une petite quantité de carbone insoluble qui restait après l'action de l'eau. Le carbone a été dosé par différence, grâce à la perte de poids de l'acétylène gazeux, dans un petit appareil identique à celui dont on se sert pour analyser les carbonates. Il a

Cette réaction présentera peut-être quelque intérêt en géologie.

Il est vraisemblable que, dans les premières périodes géologiques, le carbone du règne végétal et du règne animal a existé sous forme de carbures. La grande quantité de calcium répandue à la surface du sol, sa diffusion dans tous les terrains de formation récente ou ancienne, la facilité de décomposition de son carbure dans l'eau peuvent laisser croire qu'il a joué un rôle dans cette immobilisation du carbone sous forme de composé métallique.

D'ailleurs M. Berthelot a déjà insisté sur ce point que l'action de la vapeur d'eau sur les acétylures alcalins ou alcalino-terreux (1) pouvait expliquer très simplement la génération des carbures et des différentes matières charbonneuses.

Nous ajouterons que l'action de l'air sur ce carbure de calcium, produisant au rouge de l'acide carbonique, permettrait d'expliquer le passage du carbone d'un carbure solide à la forme gazeuse de l'acide carbonique qui peut dès lors être assimilé par le règne végétal.

N° 195. — Étude des acétylures cristallisés de baryum et de strontium; par M. Henri MOISSAN.

Dans une Note précédente (2) nous avons indiqué quelles étaient les propriétés et les conditions de formation d'un carbure de calcium cristallisé C^*Ca . Les deux autres métaux alcalino-terreux, le baryum et le strontium, peuvent aussi fournir avec facilité des carbures ou acétylures cristallisés dont les propriétés sont similaires. Nous les résumerons rapidement.

été facile de doser aussi le carbone en recueillant sur la cuve à mercure le gaz dégagé par un poids donné d'acétylure placé dans un tube gradué et additionné ensuite d'une petite quantité d'eau. Ce deuxième procédé nous a donné les chiffres suivants :

1° 0^g, 1895 de carbure ont dégagé 64 centimètres cubes de gaz en présence de 4 centimètres cubes d'eau. Le liquide dissolvant son volume d'acétylène, il s'est donc produit 68 centimètres cubes de gaz. Théoriquement à 15° et à 760 millimètres, 0^g, 1895 du carbure C^*Ca devrait donner 68 centimètres cubes.

2° 0^g, 285 de carbure ont donné 96^g, 5 en présence de 4 centimètres cubes d'eau, soit au total $96,5 + 4 = 100,5$. Théoriquement on devrait en recueillir 102 centimètres cubes.

(1) BERTHELOT, Sur l'origine des carbures et des combustibles minéraux (*Ann. Chim. Phys.*, 4^e série, t. 9, p. 481).

(2) H. MOISSAN, Préparation au four électrique d'un carbure de calcium cristallisé; propriétés de ce nouveau composé (*Comptes rendus*, t. 118, p. 501).

Préparation du carbure de baryum. — On emplit le creuset de charbon, du four électrique, d'un mélange intime formé de : baryte anhydre, 50 grammes; charbon de sucre, 30 grammes. On chauffe pendant quinze à vingt minutes avec un courant de 350 ampères et 70 volts. Après refroidissement, on obtient une masse noire, fondue, ayant pris la forme du creuset, et qui se brise avec facilité en présentant, suivant la cassure, de grands cristaux lamellaires.

On peut substituer le carbonate de baryum à l'oxyde lorsque l'on veut éviter la préparation de ce dernier composé à l'état de pureté. Dans ce cas, on ajoute à 150 grammes de carbonate de baryum pur 25 grammes de charbon de sucre; on mélange le tout avec soin et l'on chauffe comme précédemment. Le rendement est un peu plus faible dans cette dernière préparation, mais le produit obtenu est identique et répond à la formule C^2Ba .

Nous avons déjà rappelé, à propos de l'acétylure de calcium, que M. Maquenne, en faisant réagir le magnésium sur le carbonate de baryte, avait préparé de l'acétylure de baryum capable de fournir avec l'eau de l'acétylène ne renfermant plus que 3 0/0 d'hydrogène.

Préparation du carbure de strontium. — On obtiendra le carbure de strontium dans les mêmes conditions et avec la même facilité en chauffant au four électrique le mélange de 120 grammes de strontiane et de 30 grammes de charbon de sucre ou de 150 grammes de carbonate de strontium et 50 grammes de charbon de sucre.

Le carbure de strontium C^2Sr se présente aussi sous forme d'une masse noire à cassure cristalline dont les cristaux ont un aspect mordoré. Comme les autres acétylures alcalino-terreux, il s'effrite à l'air humide en se décomposant.

Propriétés. — Le carbure de baryum est le plus fusible des carbures alcalino-terreux; il a pour densité 3,75. Le carbure de strontium a une densité de 3,19.

Ces deux carbures se décomposent immédiatement au contact de l'eau, comme le carbure de calcium, en donnant de l'oxyde hydraté et du gaz acétylène pur.

Les acides, soit concentrés, soit étendus, ont une action identique à celle que nous avons décrite précédemment à propos du carbure de calcium.

L'action des hydracides est assez énergique. En présence de l'hydracide gazeux, lorsque la température est suffisamment élevée, la réaction se fait avec incandescence. Nous ne pouvons mieux faire pour comparer ces différents résultats que de donner les tem-

températures prises à la pince thermo-électrique et au thermomètre au moment où l'incandescence se produit.

| | Température d'incandescence dans | | |
|-------------------------|----------------------------------|--------------------------|------------------------|
| | le
chlore sec. | les vapeurs
de brome. | les vapeurs
d'iode. |
| C ² Ca | 245° | 350° | 305° |
| C ² Sr..... | 197 | 174 | 182 |
| C ² Ba..... | 140 | 130 | 122 |

L'action de l'oxygène est aussi très énergique, mais à une température beaucoup plus élevée. Il faut atteindre le point de ramollissement du verre et, avec le carbure de baryum, l'expérience est très belle. Il se produit une vive incandescence en même temps qu'il se forme de la baryte fondue.

Le carbure de baryum est décomposé avec incandescence par le soufre à une température un peu supérieure au point de fusion de ce dernier corps. Il se produit du sulfure de baryum et du sulfure de carbone. La réaction est identique pour le carbure de strontium vers 500°.

Le sélénium réagit de même avec une vive incandescence en produisant du sélénure de carbone et un sélénure alcalino-terreux.

L'azote ne produit rien à 1200° (1), mais la vapeur de phosphore exerce une action très vive au rouge sombre : brillante incandescence et formation de phosphure.

Avec l'arsenic, réaction moins vive, mais nécessitant une température plus élevée.

A 1000°, le silicium et le bore ne réagissent pas sur ces carbures alcalino-terreux.

Analyses. — Les dosages du carbone, du baryum et du strontium ont été faits par les méthodes que nous avons indiquées dans notre première Note. Ces analyses nous ont donné les chiffres suivants :

| | I. | II. | Théorie. |
|----------------|-------|-------|----------|
| Strontium..... | 77.96 | 78.32 | 78.47 |
| Carbone | 21.55 | 21.41 | 21.53 |
| Baryum..... | 85.30 | 85.10 | 85.00 |
| Carbone | 15.10 | 14.87 | 15.00 |

Ces nouveaux composés répondent donc bien aux formules C²Sr et C²Ba.

(1) Le produit repris par l'eau à l'ébullition, après dégagement de l'acétylène, dégage cependant quelques vapeurs ammoniacales.

En résumé, les métaux alcalino-terreux, calcium, baryum et strontium, s'unissent avec facilité au carbone à la température du four électrique et produisent des acétylures cristallisés. Ces corps sont immédiatement décomposables par l'eau froide, avec formation d'oxyde hydraté et dégagement d'acétylène pur.

Les métaux alcalins paraissent donner aussi des acétylures, mais ces derniers doivent se former à une température un peu moins élevée. En opérant dans les mêmes conditions que ci-dessus, nous avons obtenu des mélanges noirs, avec excès de charbon, dégageant une petite quantité de gaz acétylène au contact de l'eau, mais ne possédant pas une composition constante et ne présentant pas trace de cristallisation.

**N° 196. — Préparation d'un carbure d'aluminium cristallisé;
par M. Henri MOISSAN.**

On ne connaissait jusqu'ici aucun carbure d'aluminium. La solubilité du carbone dans ce métal avait même été mise en doute par plusieurs savants (1).

Nous avons préparé au four électrique un carbure d'aluminium de formule C^2Al^4 , très bien cristallisé, auquel nous avons fait allusion dans la Note précédente.

Préparation. — Pour obtenir ce nouveau composé, on se sert du four électrique à tube que nous avons décrit dans une Note antérieure (2). Des nacelles de charbon assez épaisses, remplies d'aluminium, sont placées dans le tube de charbon, qui est traversé par un courant d'hydrogène. Chaque nacelle contient 15 à 20 grammes d'aluminium; on chauffe pendant cinq à six minutes avec un courant de 300 ampères et 65 volts. Le refroidissement se termine dans le courant d'hydrogène, et l'on trouve les nacelles remplies d'une masse métallique de couleur grise, sur la surface de laquelle se trouvent des sphères métalliques qui se sont formées par suite d'un rochage au moment de la solidification.

Lorsque l'on casse le contenu de la nacelle, l'aluminium apparaît pailleté de cristaux brillants, d'une belle couleur jaune.

On obtient un aluminium qui présente le même aspect, lorsque

(1) D'après M. Mallet, l'aluminium ne se combine pas au carbone; au contraire, M. Frank, par la calcination d'un mélange de noir de fumée et d'aluminium, aurait obtenu un métal qui fournirait par l'acide chlorhydrique de l'hydrogène souillé d'acétylène.

(2) H. MOISSAN, Sur un nouveau modèle de four électrique à réverbère et à électrodes mobiles (*Comptes rendus*, t. 117, p. 679).

l'on chauffe modérément ce métal, dans un creuset de charbon, au four électrique ; seulement dans cette dernière préparation, les cristaux jaunes de carbure d'aluminium sont souillés par une petite quantité d'azote. En réduisant au four électrique un mélange de kaolin et de charbon, le résultat est identique. Il se dégage d'abondantes vapeurs et il reste un culot métallique présentant une cassure cristalline bien nette, de couleur jaune pâle.

Pour séparer ce carbure de l'excès de métal, on divise le culot en fragments de 1 à 2 grammes, et l'on attaque 2 à 3 grammes au plus par l'acide chlorhydrique concentré. Cette attaque se fait dans un tube à essai entouré d'eau glacée. Il est important, en effet, d'empêcher la température de s'élever, et d'opérer le plus rapidement possible, car l'eau, même froide, décompose le carbure d'aluminium, comme nous le verrons plus loin.

Lorsque l'attaque s'arrête, par suite de la formation de chlorure d'aluminium peu soluble dans l'acide chlorhydrique, on lave à l'eau glacée, on décante le liquide, puis on reprend le métal par une nouvelle quantité d'acide. Dès qu'il ne se dégage plus d'hydrogène, le résidu est rapidement lavé à l'eau froide, puis avec de l'alcool concentré, enfin avec de l'éther et séché à l'étuve.

Pour que cette préparation soit bien faite, elle doit s'exécuter en trente minutes environ. On dispose une série de tubes à essai que l'on surveille tous en même temps.

L'emploi de l'acide chlorhydrique moins concentré détermine une attaque beaucoup plus calme, mais aussi plus longue, il fournit un produit très altéré.

Propriétés. — Le carbure d'aluminium, préparé dans les conditions que nous venons d'indiquer, se présente en beaux cristaux jaunes, transparents, dont certains atteignent 5 à 6 millimètres de diamètre. Quelques cristaux ont la forme d'hexagones bien réguliers, doués d'une certaine épaisseur. Leur densité, prise dans le benzène, est de 2,36. La température la plus élevée que puisse fournir l'arc électrique les décompose.

Le chlore attaque ce carbure au rouge sombre sans incandescence. Il se forme du chlorure d'aluminium et il reste un charbon lamellaire, qui a conservé la forme des cristaux primitifs ; c'est un carbone amorphe sans trace de graphite. Le brome est sans action sur ce carbure à la température ordinaire, mais, vers 700°, une incandescence se produit, il se fait du bromure d'aluminium et un résidu de carbone. L'iode ne paraît pas avoir d'action au rouge vif.

L'oxygène au rouge sombre n'attaque le carbure d'aluminium

que superficiellement; ce phénomène tient à ce que l'alumine qui se forme dès le début de la réaction recouvre le carbure d'une gaine protectrice. Au contraire, le soufre l'attaque à la même température avec un grand dégagement de chaleur: il se produit en quelques instants du sulfure d'aluminium et des traces de sulfure de carbone. La plus grande partie du charbon reste sous forme de minces lamelles.

L'azote et le phosphore ne décomposent pas le carbure d'aluminium au rouge sombre.

Certains oxydants attaquent ce carbure avec énergie. Mélangé avec du permanganate de potasse sec et légèrement chauffé, il produit une belle incandescence; il se forme de l'alumine et il se dégage de l'acide carbonique. Le bichromate de potasse et l'acide chromique le brûlent lentement au rouge sombre. L'oxyde puce de plomb et le massicot sont réduits avec incandescence, tandis que le chlorate et l'azotate de potassium sont sans action.

Une solution de bichromate alcalin, additionnée d'acide sulfurique, l'attaque lentement à froid et à l'ébullition. L'acide nitrique fumant est sans action à froid ou à chaud, mais l'addition de l'eau détermine l'attaque qui se produit en quelques instants.

L'acide chlorhydrique concentré n'attaque que très lentement ce carbure, tandis que l'acide étendu le dissout en quelques heures. L'acide sulfurique concentré et bouillant est réduit avec formation d'acide sulfureux; l'acide étendu réagit surtout vers 100°.

La potasse en fusion attaque ce carbure très énergiquement à une température voisine de 100°; au contraire, les carbonates alcalins, au rouge vif, ne produisent qu'une décomposition incomplète.

La réaction la plus curieuse que nous présente ce carbure d'aluminium est la décomposition lente de l'eau, qu'il produit à la température ordinaire. Nous avons démontré précédemment que les acétylures alcalino-terreux cristallisés, de formule C^2Ca , se décomposaient au contact de l'eau, en fournissant du gaz acétylène pur. Le carbure jaune d'aluminium, de formule C^3Al^4 , se décompose en présence de l'eau, en donnant du méthane CH^4 . Il suffit de placer dans un tube rempli de mercure quelques cristaux de ce composé avec une petite quantité d'eau pour voir le dégagement se produire. Après douze heures, 0,145 de ce carbure ont donné 7^{cc}, 5 de gaz, et après soixante-douze heures un volume de 35^{cc}, 5. La décomposition, pour être complète, demande dix à douze jours. La chaleur l'accélère, mais la lumière ne paraît pas avoir d'effet.

Cette réaction, d'après nos analyses, est exprimée par la formule :



Analyse. — L'analyse de ce carbure d'aluminium nous a présenté de nombreuses difficultés, à cause de sa facile décomposition par l'eau. Si les échantillons obtenus ne sont pas absolument purs, ils contiennent de l'alumine hydratée, qui complique beaucoup le dosage. La formule C^3Al^4 exigerait théoriquement : C = 24,6 et Al = 75,4.

Dosage de l'aluminium. — Nous avons employé deux méthodes pour doser l'aluminium :

1° Un poids connu de ce carbure est abandonné quelques heures au contact de l'acide chlorhydrique étendu jusqu'à dissolution complète. Si le corps est absolument pur, il n'y a pas de résidu, sinon on peut filtrer pour séparer une petite quantité de carbone et de produits insolubles. Le liquide limpide renferme du chlorure d'aluminium ; on l'évapore lentement, puis on le calcine avec précaution. Il ne reste que de l'alumine très légère et qui donne, par son poids, la quantité d'aluminium que renfermait le composé.

Nous avons trouvé ainsi :

| | | |
|--------------|-------|-------|
| Al 0/0 | 74.48 | 75.12 |
|--------------|-------|-------|

2° Un poids donné de ce carbure d'aluminium est attaqué par la potasse au creuset d'argent. On reprend le résidu par l'eau, et la solution est neutralisée par l'acide chlorhydrique que l'on maintient en très léger excès. Le liquide porté à l'ébullition est traité en liqueur étendue par l'hyposulfite de soude. Il se produit un précipité d'alumine et de soufre. Après filtration, on calcine et l'on pèse.

| | | | |
|--------------|------|------|------|
| Al 0/0 | 74.7 | 74.9 | 75.7 |
|--------------|------|------|------|

Dosage du carbone. — Lorsque l'on traite le carbure d'aluminium par le chlore, tout le métal est entraîné sous forme de chlorure, et il reste du charbon. Il est facile d'enlever l'excès de chlore retenu

(1) D'après cette formule, 0^g,100 de carbure doivent donner 48^{cc},8 de méthane. Voici le détail de deux expériences :

- 1° 0^g,070 ont donné 31^{cc},5, il faudrait théoriquement 32^{cc},6;
- 2° 0^g,145 ont donné 69^{cc},1, il faudrait théoriquement 70^{cc},9.

Le gaz recueilli dans ces conditions est du méthane, ainsi que l'établit l'analyse suivante : volume primitif 1^{cc},6, oxygène ajouté 8^{cc},5. Après détonation 7^{cc},1, contraction 3 centimètres cubes. Après potasse 5^{cc},6. Acide carbonique formé 1^{cc},5.

par le charbon, en chauffant ce dernier dans un courant d'hydrogène, puis de brûler le carbone dans l'oxygène et de peser l'acide carbonique produit. Cette méthode nous a toujours donné des résultats trop faibles, même avec du chlore parfaitement desséché. Cela tient à ce que le chlore peut renfermer des traces d'oxygène et d'acide carbonique et aussi à la présence d'une petite quantité d'alumine qui souille le plus souvent le produit et qui, mélangée au charbon, est attaquée par le chlore avec production d'oxyde de carbone.

Le chiffre le plus rapproché que nous ayons trouvé par cette méthode était de 23,5, tandis que la formule C^3Al^4 exigerait 24,6.

Le seul procédé qui nous ait donné des résultats comparables consiste à décomposer par l'eau, à la température ordinaire, un poids déterminé de carbure et à mesurer le volume du gaz méthane dégagé. De ce dernier volume, il est facile de déduire le poids de carbone contenu dans le carbure d'aluminium.

Nous avons trouvé ainsi :

| | | | |
|------------------|------|------|------|
| Carbone 0/0..... | 24.2 | 24.7 | 24.8 |
|------------------|------|------|------|

Conclusions. — En résumé, le carbone peut s'unir à l'aluminium pour fournir un carbure jaune cristallisé, de formule C^3Al^4 . Ce nouveau composé possède des propriétés réductrices bien marquées; sa réaction la plus curieuse est de décomposer lentement l'eau à la température ordinaire, en dégageant du méthane ou formène CH^4 . C'est le premier exemple d'une semblable décomposition. Peut-être ce carbure intervient-il dans les phénomènes géologiques qui produisent depuis des siècles des dégagements de formène.

N° 197. — Nouvelles recherches sur le chrome; par Henri MOISSAN.

Le chrome, dont nous devons l'importante découverte à Vauquelin, nous a fourni déjà de nombreuses applications. Ses oxydes et ses autres combinaisons sont entrés rapidement dans la pratique industrielle. Si le chrome a été peu utilisé comme métal jusqu'ici, cela tient à la difficulté de sa préparation. On n'est jamais arrivé à l'obtenir en notable quantité (1) et lorsqu'on a voulu utiliser ses

(1) En 1892, M. Placet, reprenant l'étude de l'électrolyse des solutions des sels de chrome, indiquée antérieurement par Bunsen, a pu préparer du chrome métallique dont il a présenté un échantillon à l'Académie des sciences.

merveilleuses qualités pour la fabrication des aciers chromés, il a fallu préparer au haut fourneau un alliage de fer et de chrome très riche en carbone, le ferrochrome.

La présence du fer et du charbon dans ce dernier composé a empêché d'étendre cette étude et l'on ne connaît pas les alliages que le chrome peut fournir avec les autres métaux.

Les recherches que nous publions aujourd'hui permettront vraisemblablement de combler cette lacune.

Préparation. — Nous avons déjà indiqué comment il était facile au moyen de la haute température produite dans notre four électrique de réduire avec facilité le sesquioxyde de chrome par le charbon, soit dans un appareil intermittent (1), soit dans un appareil continu (2). Dans ce dernier cas, nous avons employé un four électrique qui contenait un tube de charbon légèrement incliné recevant à l'extrémité inférieure le métal liquide. Ce tube de charbon était chauffé dans notre modèle de four électrique à réverbère et à électrodes mobiles que nous avons décrit précédemment.

C'est au moyen de cet appareil qu'il nous a été facile de préparer les 20 kilogrammes de chrome métallique que nous avons l'honneur de présenter à l'Académie.

La fonte ainsi obtenue contenait des quantités assez grandes de charbon. Nous avons étudié les différentes conditions de formation de ce métal et nous avons pu préparer deux composés définis et cristallisés du chrome et du carbone.

Carbure de formule C^2Cr^3 (3). — Lorsque l'on chauffe dans le creuset du four électrique, pendant dix à quinze minutes, du chrome métallique en présence d'un grand excès de charbon (350 ampères et 70 volts), on obtient un culot friable rempli de cristaux d'un carbure de chrome répondant à la formule C^2Cr^3 . Ce carbure se présente en lamelles très brillantes, d'un aspect gras, inattaquables par l'acide chlorhydrique concentré, par l'acide nitrique fumant et hydraté, par l'eau régale, mais attaquables lentement par l'acide chlorhydrique étendu. La potasse en fusion a peu d'action sur lui, tandis que le nitrate de potassium fondu le détruit avec facilité. Sa

(1) H. MOISSAN, Préparation rapide du chrome et du manganèse à haute température (*Comptes rendus*, t. 117, p. 349).

(2) H. MOISSAN, Sur un nouveau modèle de four électrique à réverbère et à électrodes mobiles (*Comptes rendus*, t. 117, p. 679).

(3) Ce carbure nous a donné à l'analyse les chiffres suivants :

| | I. | II. | Théorie. |
|--------------|-------|-------|----------|
| Chrome..... | 86.50 | 86.72 | 86.67 |
| Carbone..... | 13.10 | 13.21 | 13.33 |

densité est de 5,62. Il ne décompose l'eau ni à la température ordinaire ni à 100°.

Carbure de formule CCr^4 (1). — Dans les nombreuses préparations de fonte de chrome que nous avons faites, nous avons vu parfois la surface des lingots métalliques se recouvrir d'aiguilles à aspect mordoré présentant souvent une longueur de 1 à 2 centimètres. Ces cristaux répondaient à la formule CCr^4 . On les rencontre aussi sous la forme d'aiguilles brillantes dans les géodes qui se forment au milieu de la fonte de chrome. Leur densité est de 6,75.

Chrome cristallisé. — Nous avons cherché à affiner cette fonte de chrome, ainsi que nous l'avons dit précédemment, en la chauffant en présence d'un excès d'oxyde. On arrive bien dans ce cas à enlever le carbone, mais le métal ainsi préparé est saturé d'oxygène; c'est, au point de vue métallurgique, un métal brûlé.

L'affinage a été effectué alors en présence de chaux fondue, et nous avons pu, en opérant chaque fois sur une quantité de 500 gr. à 1 kilogramme de métal, retirer la majeure partie du carbone contenu dans le chrome. On sait, en effet, avec quelle facilité le carbone et la chaux se combinent pour donner un acétylure de calcium (2).

C'est cette réaction que nous avons utilisée, et elle nous a fourni le plus souvent un métal à grain fin dont la teneur en carbone oscillait entre 1,5 et 1,9. Lorsque le chrome est ainsi purifié, bien qu'il renferme encore une petite quantité de carbone, il cristallise avec une grande facilité. Nous avons obtenu maintes fois de très belles trémies de chrome cristallisé dans lesquelles les cristaux atteignaient une longueur de 3 à 4 millimètres. Ces cristaux ont à première vue l'apparence de cubes et d'octaèdres. Leur groupement rappelle celui des masses cristallines de bismuth.

Fremy avait déjà indiqué qu'il était possible d'obtenir le chrome cristallisé par l'action du sodium sur le chlorure de chrome.

Chrome exempt de carbone. — La méthode d'affinage par la chaux en fusion que nous venons d'indiquer ne peut cependant pas

(1) Ce composé renfermait les proportions suivantes de carbone et de nickel :

| | I. | II. | III. | Théorie. |
|--------------|-------|-------|------|----------|
| Chrome..... | 94.22 | 94.02 | • | 94.55 |
| Carbone..... | 5.40 | 6.11 | 5.24 | 5.45 |

(2) H. MOISSAN, Préparation au four électrique d'un acétylure de calcium cristallisé; propriétés de ce nouveau corps (*Comptes rendus*, t. 118, p. 501).

nous donner le métal absolument décarburé. Nous avons remarqué en effet que quand le chrome était suffisamment pur, en présence de la chaux liquide et des gaz du four, il se produisait une réaction inverse. Tout le métal était ramené à l'état d'oxyde double de calcium et de chrome très bien cristallisé.

Nous avons pris alors cet oxyde double qui se produisait si facilement dans nos fours électriques, nous en avons formé une brasque dans un four de chaux vive et au milieu nous avons refondu de la fonte de chrome. Dans ces nouvelles conditions, l'affinage se produit et l'on obtient un métal brillant pouvant se limer et se polir avec facilité. C'est le chrome pur qui à l'analyse ne donne plus trace de carbone.

Propriétés physiques. — La densité du chrome pur a été trouvée égale à 6,92 à la température de 20° (moyenne de trois expériences). Elle est donc un peu différente, comme on le voit, de celle indiquée précédemment.

Au chalumeau à oxygène à la pointe du dard bleu, la fonte de chrome affinée fournit de brillantes étincelles, brûle en partie, mais ne paraît fondre superficiellement que grâce à l'excès de chaleur dégagée par cette combustion. La fusion n'est jamais totale, elle n'est que superficielle et la partie fondue est encore riche en carbone. Dans le four en chaux fermé qui a servi à Deville et Debray à fondre le platine, nous n'avons pas pu liquéfier la fonte de chrome à 2 0/0 de carbone au chalumeau oxyhydrique, après une marche de quarante-cinq minutes. Le fragment de fonte qui était frappé par l'extrémité du dard bleu était seul fondu, en partie, par suite du phénomène d'oxydation dont nous venons de parler.

Quand le chrome est bien exempt de carbone, il brûle rapidement et sa combustion au chalumeau est encore plus brillante que celle du fer. L'oxydation se complète avec rapidité, et il reste après l'expérience un fragment arrondi de sesquioxyde de chrome fondu.

Le chrome pur est plus infusible que la fonte de chrome; son point de fusion est notablement supérieur à celui du platine et ne peut pas être atteint non plus au moyen du chalumeau à oxygène. Au contraire, au four électrique, le chrome en fusion se présente sous l'aspect d'un liquide brillant, très fluide, possédant, dans le creuset, l'apparence et la mobilité du mercure. On peut même le sortir du four électrique et le verser dans une lingotière. En utilisant comme arc électrique la chaleur fournie par un courant de 1000 ampères et de 70 volts, nous avons pu dans un four de dimen-

sions suffisantes préparer en une fois 10 kilogrammes de fonte de chrome affinée et la couler avec facilité (1).

Le chrome pur, bien exempt de fer, ne nous a présenté aucune action magnétique sur l'aiguille aimantée.

Le carbure de chrome répondant à la formule C^2Cr^3 raye le quartz avec facilité et même la topaze, mais n'a pas d'action sur le corindon. Le carbure CCr^4 raye profondément le verre et plus difficilement le quartz. Quant au chrome pur, il n'a aucune action sur le quartz et raye le verre avec beaucoup de difficulté. Certains fragments de chrome pur ne rayaient même plus le verre.

La fonte de chrome à grain fin dont la teneur en carbone oscille entre 1,5 et 3 ne peut être travaillée et polie qu'avec des meules armées de diamants.

Au contraire, le chrome affiné, bien exempt de carbone, peut être limé avec facilité, prendre le poli du fer et présenter un beau brillant, un peu plus blanc que celui de ce dernier métal.

Propriétés chimiques. — La fonte de chrome ne s'attaque pas à l'air sous l'action de l'acide carbonique et de l'humidité. Le chrome pur, bien poli, se ternit légèrement après quelques jours dans un air humide ; mais cette légère oxydation n'est que superficielle et ne se continue pas.

Le chrome peut être regardé comme inaltérable à l'air.

Chauffé à 2000° dans l'oxygène, il brûle en fournissant de nombreuses étincelles plus brillantes que celles produites par le fer.

La limaille de chrome chauffée vers 700° dans la vapeur de soufre devient incandescente et se transforme en sulfure de chrome.

Le chrome pur placé dans une brasque en charbon et chauffé à un violent feu de forge fournit le carbure cristallisé en aiguilles de formule CCr^4 . A la température du four électrique, il se forme le composé cristallisé C^2Cr^3 .

Le silicium se combine au chrome avec facilité. En chauffant au four électrique un mélange de chrome et de silicium, on obtient un siliciure très bien cristallisé, d'une grande dureté, rayant facilement le rubis, inattaquable par les acides, par l'eau régale, par la potasse et par l'azotate de potassium en fusion.

(1) Voici une analyse complète de la fonte de chrome :

| | |
|---------------|--------|
| Chrome..... | 97.14 |
| Carbone..... | 1.69 |
| Fer..... | 0.60 |
| Silicium..... | 0.39 |
| Calcium..... | traces |

Le bore se combine au chrome dans le four électrique dans les mêmes conditions et fournit un borure très bien cristallisé, difficilement attaquable par les acides et possédant aussi une grande dureté.

L'acide chlorhydrique gazeux réagit sur le chrome au rouge sombre et donne avec facilité du protochlorure cristallisé.

La solution d'acide chlorhydrique attaque le chrome très lentement à froid et plus vivement à chaud. L'acide dilué ne produit rien à la température ordinaire, mais à l'ébullition l'attaque est beaucoup plus vive. Sous l'action d'un courant électrique, le chrome étant placé au pôle positif, la dissolution se produit dans l'acide étendu.

L'acide sulfurique concentré à l'ébullition fournit, avec le chrome, un dégagement gazeux d'acide sulfureux et le liquide prend une teinte foncée. L'acide étendu l'attaque lentement à chaud, et lorsque cette action se produit à l'abri de l'air, elle détermine la formation du sulfate cristallisé de protoxyde de chrome de couleur bleue que nous avons anciennement décrit (1).

L'acide nitrique fumant et l'eau régale à froid ou à chaud n'ont aucune action sur le chrome. Avec l'acide nitrique étendu, l'attaque est très lente.

Une solution de bichlorure de mercure attaque très lentement le chrome en poudre avec production d'acide chromique.

A la température de 1200°, le chrome maintenu dans un courant d'hydrogène sulfuré se transforme entièrement en un sulfure fondu d'apparence cristalline.

A la même température, l'acide carbonique attaque le chrome superficiellement, et le métal se recouvre d'une couche verte d'oxyde mélangé de charbon.

L'oxyde de carbone est réduit à 1200° par ce métal, avec formation à la surface d'un dépôt de sesquioxyde et carburation du chrome. Cette réaction fait comprendre les difficultés de l'affinage, elle explique pourquoi, même en opérant dans des creusets de chaux vive, il est impossible d'obtenir à la forge du chrome exempt de carbone.

Le nitrate de potassium fondu attaque le chrome au rouge sombre avec énergie. L'expérience devient beaucoup plus belle quand on substitue au nitrate, le chlorate de potassium en fusion.

(1) H. MOISSAN, Sur la préparation et les propriétés du protochlorure et du sulfate de protoxyde de chrome (*Comptes rendus*, t. 82, p. 792).

Le chrome se meut sur ce liquide comme le potassium sur l'eau en produisant une très belle incandescence.

La potasse en fusion n'attaque pas sensiblement le chrome au rouge sombre.

Conclusions. — En résumé, en utilisant la chaleur intense produite par l'arc électrique, il est possible de préparer la fonte de chrome en très grande quantité. Cette fonte, qui répond à peu près à la formule C.Cr^4 , peut s'affiner soit par la chaux fondue, soit par l'oxyde double de calcium et de chrome. Le métal obtenu dans ces conditions est plus infusible que le platine, il peut se limer, prendre un beau poli et n'est pas attaqué par les agents atmosphériques. Très peu attaqué par les acides, il résiste à l'eau régale et aux alcalis en fusion.

Cette préparation du chrome permettra d'aborder efficacement l'étude des alliages de ce métal. Uni, soit à l'aluminium, soit au cuivre, il donne en effet, avec ces métaux, des résultats intéressants. Le cuivre pur, allié à 0,5 de chrome, prend, en effet, une résistance presque double, et cet alliage, susceptible d'un beau poli, s'altère moins que le cuivre au contact de l'air humide.

Cette étude a été poursuivie au Conservatoire des Arts et Métiers où notre confrère M. Laussedat a continué à mettre à notre disposition les ressources de ce bel établissement. C'est grâce à son obligeance que j'ai pu mener à bien ces longues recherches, je tiens à lui en témoigner toute ma reconnaissance.

N° 198. — Détermination de la densité de la magnésie fondue; par M. Henri MOISSAN.

M. Ditte (1) a démontré en 1871 que la magnésie se polymérisait par suite d'élévations successives de températures et que l'ensemble de ses propriétés chimiques et thermiques variait ainsi d'une façon continue.

La densité de cet oxyde en particulier s'élève rapidement avec la température. M. Ditte a donné les chiffres suivants :

| | D ₀ . |
|-------------------|------------------|
| A 350°..... | 3,1932 |
| Rouge sombre..... | 3,2482 |
| Rouge blanc..... | 3,5699 |

(1) DITTE, De l'influence qu'exerce la calcination de quelques oxydes métalliques sur la chaleur dégagée pendant leur combinaison (*Comptes rendus*, t. 73, p. 111 et 270).

Dans nos expériences, faites au four électrique, nous avons toujours remarqué que la magnésie, purifiée par le procédé de M. Schloësing, était irréductible par le charbon. La connaissance de cette propriété était très importante pour nous, puisqu'elle nous a permis de construire l'intérieur de nos fours avec des plaquettes alternées de magnésie et de charbon, et d'utiliser cette même magnésie pour la formation de nos creusets.

En présence de la facile réduction, à la température de l'arc, des oxydes alcalino-terreux et de l'oxyde d'uranium par le charbon, cette stabilité de la magnésie nous a semblé assez curieuse pour nous amener à reprendre la densité de cet oxyde fondu au four électrique.

Ces déterminations ont été faites dans le benzène et dans l'alcool absolu en suivant les précautions très bien indiquées d'ailleurs dans le mémoire de M. Ditte. Chacun des chiffres que nous donnons ci-dessous représente la moyenne de quatre expériences. Le premier échantillon avait été chauffé pendant dix heures au four à vent, alimenté par du charbon de cornue. Le deuxième échantillon provenait de plaques de magnésie en partie cristalline qui avaient subi pendant deux heures l'action de l'arc électrique. Le troisième provenait d'une masse de magnésie de 50 grammes fondue en un seul bloc dans un creuset du four électrique.

Nous avons obtenu les chiffres suivants :

| | D ₂₀ . |
|-------------------------------|-------------------|
| 1° MgO (four à vent)..... | 3,577 |
| 2° MgO (plaques du four)..... | 3,589 |
| 3° MgO (masse fondue)..... | 3,654 |

Cette augmentation de densité indique que la polymérisation de la magnésie se continue jusqu'à son point de fusion. Cette densité peut donc varier de 3,10 à 3,65.

N° 499. — Impuretés de l'aluminium industriel, par M. Henri MOISSAN.

L'industrie de l'aluminium, fondée en France par Henri Saint-Claire Deville en 1854, se transforme actuellement avec une très grande rapidité. Depuis que ce métal a pu être obtenu par la décomposition de l'alumine au moyen de courants intenses, sa préparation est devenue assez pratique pour que le prix du métal soit descendu à 5 francs le kilogramme. De plus, le progrès si rapide de cette industrie permet d'espérer que le prix actuel pourra assez facilement être diminué.

Il est probable que les qualités de ce métal si léger se prêteront dès lors à de nombreuses applications.

Les points secondaires qui demandent de nouvelles recherches, tels que l'affinage de l'aluminium ou la préparation à bon marché de l'alumine pure en partant de la bauxite ou du kaolin, ne tarderont pas sans doute à être résolus.

L'aluminium industriel a déjà quelques débouchés ; outre son emploi dans l'affinage des aciers et des fontes (1), quelques-uns de ces alliages présentent des propriétés très curieuses.

Nous ajouterons seulement que l'aluminium produit par les différents procédés électrolytiques n'est jamais pur et que sa composition est assez variable ; tous les métallurgistes savent combien les propriétés chimiques et physiques d'un métal varient avec des traces de corps étrangers. Il y aurait donc tout intérêt pour l'industrie à chercher à obtenir un aluminium aussi pur que possible, dont les propriétés deviendraient constantes et fourniraient toujours les mêmes résultats.

Les impuretés de l'aluminium industriel signalées jusqu'ici sont au nombre de deux : le fer et le silicium.

Le fer provient du minerai, des électrodes et des creusets. La pureté de l'alumine et la fabrication soignée des électrodes et des creusets semblent devoir l'écartier. M. Minet a publié d'intéressantes expériences sur ce sujet et a bien établi quelle pouvait être l'influence fâcheuse exercée par une petite quantité de fer.

Le silicium provient aussi en partie des électrodes et des creusets, mais surtout de l'alumine employée. La présence de ce métalloïde semble plus difficile à éviter. Bien que, dans certains cas, ce corps simple ne présente aucune action nuisible, nous avons pu en diminuer facilement la teneur par une simple fusion du métal sous une couche de fluorure alcalin (2).

(1) Cet affinage de l'acier a été étudié en Angleterre par M. Hadfield, et en France par M. Le Verrier.

(2) L'échantillon d'aluminium que nous avons utilisé dans cette étude présentait la composition suivante :

| | |
|----------------|--------|
| Aluminium..... | 98.02 |
| Fer..... | 0.30 |
| Silicium..... | 0.81 |
| Carbone..... | 0.08 |
| Azote..... | traces |
| | 99.81 |

Après une fusion sous une couche de fluorures alcalins, il ne contenait plus que 0,57 de silicium 0/0.

Mais, en dehors du silicium et du fer, il existe couramment dans l'aluminium industriel deux autres impuretés qui n'ont pas été signalées jusqu'ici. Nous voulons parler de l'azote et du carbone.

Lorsque l'on traite un fragment d'aluminium industriel par une solution de potasse à 10 0/0, le métal est rapidement attaqué, et l'hydrogène qui se dégage en abondance entraîne une très petite quantité de vapeurs ammoniacales. On peut en démontrer l'existence en faisant passer, bulle à bulle, l'hydrogène dans le réactif de Nessler.

Il ne tarde pas à se produire une coloration, enfin un précipité plus ou moins abondant. Il est très important dans cette réaction d'employer de la potasse absolument pure.

Lorsque l'on fait passer un courant d'azote dans de l'aluminium en fusion, on le sature de ce gaz et le métal ainsi obtenu nous a présenté une petite diminution dans sa charge à la rupture et dans son allongement. La présence de l'azote fait donc varier les propriétés physiques de l'aluminium (1).

M. Mallet, professeur à l'Université de Virginie, avait indiqué, dès 1876, l'existence d'un azoture d'aluminium; c'est à ce corps légèrement soluble dans l'aluminium que doivent être attribués ces changements de propriétés (2).

Nous avons rencontré le carbone dans les aluminiums industriels d'une façon constante, et en plus grande quantité que l'azote. Lorsque l'on traite une centaine de grammes d'aluminium par un courant d'acide chlorhydrique ou d'acide iodhydrique bien exempt d'oxygène, il reste un résidu gris. Cette matière, reprise par l'acide chlorhydrique étendu donne un carbone amorphe très léger, de couleur marron, qui brûle entièrement dans l'oxygène en donnant de l'acide carbonique; ce carbone ne contient pas trace de graphite. On peut doser ce carbone en attaquant une dizaine de grammes d'aluminium par une solution concentrée de potasse. On reprend le résidu par l'eau, puis on le sèche et enfin on le brûle dans un courant d'oxygène. Du poids d'acide carbonique recueilli il est facile de déduire le poids de carbone. Nous avons trouvé ainsi les chiffres suivants : Carbone pour 100 : 0,104, 0,108, 0,080 et 0,152.

| | Limite
d'élasticité. | Charge
de rupture. | Allongement. |
|----------------------------|-------------------------|-----------------------|--------------|
| | kg | kg | mm |
| (1) Aluminium fondu..... | 7,500 | 11,102 | 9,0 |
| Aluminium saturé d'Az..... | 6,500 | 9,600 | 6,0 |

(2) J. MALLET, Sur un azoture d'aluminium (*Journ. of the chem. Society*, 1876, t. 30, p. 340).

L'action exercée par ce métalloïde sur les propriétés physiques de l'aluminium nous semble bien caractéristique.

Pour la mettre en évidence, nous avons fait fondre au creuset un aluminium de bonne qualité; nous en avons coulé une partie dans une lingotière; puis, dans la masse restante encore liquide, nous avons fait dissoudre du carbure d'aluminium cristallisé, préparé au four électrique. Quelques instants plus tard, on coulait un nouvel échantillon du métal, et l'on avait ainsi deux échantillons: l'un d'aluminium fondu, l'autre d'aluminium carburé.

On a découpé dans ces lingots des éprouvettes, et, tandis que l'aluminium fondu présentait, par millimètre carré, une charge de rupture de 11^{kg},100, et un allongement pour 100 de 9 millimètres, l'aluminium carburé ne présentait plus qu'une charge de rupture qui a oscillé entre 8^{kg},600 et 6^{kg},500 et un allongement pour 100 de 3 à 5 millimètres (1).

En résumé, l'aluminium industriel, outre le fer et le silicium, contient une petite quantité de carbone et des traces d'azote (2). Ces différents corps modifient notablement les propriétés de l'aluminium, mais il est à espérer que l'électrometallurgie pourra produire bientôt un métal plus pur et de composition constante.

N° 200. — Sur la réaction bromhydrique des sels de cuivre, par G. DENIGÈS.

Dans une note intitulée « Sur une réaction très sensible des composés cuivriques » (3), M. P. Sabatier vient de publier un procédé pour rechercher des traces de sels cuivriques, en utilisant la coloration pourpre que donnent ces sels en présence de l'acide bromhydrique.

(1) Ces expériences ont été faites sur le métal tel qu'il a été fondu, sans laminage ni recuit.

Après un premier laminage sans recuit, on a obtenu les chiffres suivants:

| | Limite
d'élasticité. | Charge
de rupture. | Allongement. |
|-----------------------------|-------------------------|-----------------------|--------------|
| | kg | kg | mm |
| Aluminium carburé..... | 20,000 | 20,793 | 2,5 |
| Après laminage et recuit... | 7,700 | 13,800 | 26,5 |

(2) Nous ajouterons aussi que l'aluminium industriel renferme une petite quantité d'alumine ne présentant aucune forme cristalline. Enfin, dans certains échantillons, nous avons pu reconnaître au microscope, dans le résidu provenant de l'attaque par l'acide chlorhydrique, de petits cristaux très nets de borure de carbone. Le bore de ce composé provenait de l'acide borique qui avait servi à agglomérer le charbon des électrodes.

(3) *Bulletin de la Société chimique*, 20 juillet 1894, p. 683.

Pour rendre la méthode pratique, il remplace l'acide bromhydrique concentré par du bromure de potassium cristallisé, associé à une solution saturée d'acide orthophosphorique ; il ajoute à ce mélange la goutte cuivrique et chauffe à 100° ; par refroidissement, la coloration apparaît, pourpre, si la dose de cuivre n'est pas trop faible, lilas plus ou moins pâle, si elle est très pauvre.

Dans la même note, M. Sabatier signale un procédé analogue que j'ai indiqué en 1889, dont un extrait très sommaire a paru dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* (1), mais dont le développement a été publié avec tous les détails suffisants dans le *Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de la même année (2).

Ce travail n'ayant pas reçu d'autre publicité, il m'a semblé utile de le reproduire ici pour répondre à quelques critiques formulées par M. Sabatier.

Réaction nouvelle et caractéristique des sels de cuivre.

« Cette réaction repose sur la transformation facile des sels de cuivre en bromure cuivrique sous l'influence du bromure de potassium et sur la déshydratation, par l'acide sulfurique, du sel produit, lequel en dissolution dans l'excès de bromure se manifeste alors avec une belle coloration rouge violacé.

« Elle est extrêmement sensible, caractéristique et permet de trouver le cuivre, même en présence des solutions salines de tous les autres métaux, entre autres le nickel et le cobalt.

« Voici le manuel opératoire adopté :

« On met dans un tube 2 centimètres cubes d'une solution *absolument* saturée à froid de bromure de potassium dans l'eau, on ajoute 1 centimètre cube, soit un demi-volume, d'acide sulfurique pur, concentré, et on agite ; le mélange, qui a jauni dans les parties inférieures du tube, au premier contact, redevient à peu près incolore par l'agitation, si le bromure est exempt de bromates ; cela fait, on ajoute 2 ou 3 gouttes de la solution où l'on recherche le cuivre ; si cette solution en renferme, même de très faibles quantités, il se produit, par l'agitation, une belle coloration carmin qui s'avive par la chaleur.

« La réaction se produit aussi avec les substances solides : phosphates, carbonates de cuivre, etc. Il suffit, par exemple, de

(1) *Comptes rendus*, t. 108, p. 568.

(2) *Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux*, mars et avril 1889.

faire tomber quelques parcelles d'oxyde de cuivre dans la solution de bromure additionnée d'acide sulfurique, pour voir de magnifiques stries, couleur carmin, sillonner le liquide et, si l'on agite, le tout prend une coloration analogue à celle du permanganate de potasse dissous.

« La coloration disparaît par addition d'eau, par hydratation du bromure de cuivre.

« Il est toujours avantageux d'ajouter au préalable la solution où l'on recherche le cuivre d'une dose suffisante d'acide sulfurique pour précipiter les métaux à sulfates insolubles, s'il s'en trouve dans la liqueur et c'est alors le liquide décanté ou filtré que l'on essaie.

« Disons toutefois que l'essai direct est toujours possible, même dans ce cas, et que le précipité des sulfates insolubles n'empêche nullement d'observer la réaction caractéristique.

« On peut encore préparer à l'avance le réactif cuivrique en ajoutant à la solution, saturée de bromure de potassium, son demi-volume d'acide sulfurique pur, surtout exempt de produits nitreux, refroidissant en agitant et filtrant sur l'amiant pour séparer le précipité du sulfate de potasse qui se forme. »

Dans la critique qu'il a faite de ce procédé, M. Sabatier a cru comprendre que le réactif employé était fait en ajoutant à du bromure de potassium *solide* en proportion *quelconque*, une proportion également *quelconque* d'acide sulfurique plus ou moins étendu, et il déduit qu'il est moins sensible que celui qu'il préconise (bromure de potassium cristallisé et solution saturée d'acide orthophosphorique). « Si l'acide sulfurique est trop concentré, dit-il, il y a mise en liberté de brome qui masque la coloration cuivrique; s'il est assez dilué, cette dilution affaiblit la teinte ».

On a vu, au contraire, d'après ce qui précède, que le réactif dont j'ai donné la formule a une composition bien déterminée. De plus, cette formule a été choisie telle que si l'on verse assez lentement, en agitant, l'acide sulfurique dans la solution saturée de bromure, aucune trace de brome n'est mise en liberté d'une manière permanente et le mélange reste incolore, tout en ayant une sensibilité au moins égale au réactif phospho-bromhydrique de M. Sabatier. En outre, ce dernier liquide est beaucoup plus altérable que la solution sulfo-bromhydrique; en mettant dans deux tubes, volumes égaux des deux réactifs et les chauffant au bain-marie pendant quelques minutes, j'ai pu constater que, seul, celui qui était préparé avec l'acide phosphorique se colorait en jaune en mettant du brome en liberté et, comme la réaction de M. Sabatier doit être effectuée

vers 100°, tous les inconvénients dus à la présence du brome libre, énumérés par ce chimiste lui-même, existent dans sa méthode.

En résumé, aucune raison ne paraît justifier la modification proposée par M. Sabatier au réactif des sels cuivriques que j'ai indiqué il y a cinq ans. Depuis cette époque, je prépare, de préférence, le réactif à l'avance, comme je l'indique dans le dernier alinéa du travail cité; la solution saturée de bromure de potassium est faite rapidement en mettant dans un ballon 25 grammes de ce sel et complétant le volume à 50 centimètres cubes avec de l'eau distillée; on fait dissoudre au bain-marie, puis on laisse refroidir à 15°. A la solution, entourée d'eau froide, on ajoute, goutte à goutte, en agitant, 25 centimètres cubes d'acide sulfurique pur, on laisse complètement refroidir et on décante, ou on filtre sur l'amiante. A 2 ou 3 centimètres cubes de la liqueur ainsi obtenue, ou ajoute le sel de cuivre solide ou dissous qu'on veut caractériser, on opère à froid et l'on obtient les colorations indiquées plus haut.

Si, au bout d'un temps plus ou moins long, le réactif jaunissait légèrement, par oxydation de l'acide bromhydrique qu'il renferme, une trace de bisulfite de soude le rendrait incolore.

**N° 201. — Sur une nouvelle série de matières colorantes;
par M. C. FRIEDEL.**

Lorsqu'on fait chauffer au bain d'huile à la température de 120° environ, mesurée dans le bain, 30 grammes de méthylacétanilide avec 18 grammes d'oxychlorure de phosphore aussi longtemps qu'il se dégage une notable quantité d'acide chlorhydrique, on recueille 5 grammes d'acide chlorhydrique.

Le produit versé dans l'eau s'y dissout en donnant un liquide coloré en jaune-brun, qui, chauffé et traité par le carbonate de sodium ajouté aussi longtemps qu'il se produit une effervescence, se colore en rouge-fuchsine en donnant un précipité que l'addition de chlorure de sodium fait déposer plus complètement.

Ce précipité, essoré à la trompe, lavé au benzène dans lequel il est insoluble, pour lui enlever de la méthylaniline qui y reste mélangée, est soluble dans l'alcool en colorant ce liquide en un beau rouge fuchsine et cristallise de ce dissolvant en petites aiguilles à reflets bleus, transparentes en rouge quand elles sont extrêmement minces. Lorsque la solution alcoolique s'évapore rapidement sur un verre de montre, elle laisse des enduits mordorés.

On fait cristalliser le produit à plusieurs reprises dans l'alcool pour le purifier, il donne alors à l'analyse :

| | |
|------------------------|-----------------------|
| I. Matière..... | 0,2515 ^{gr} |
| Acide carbonique..... | 0,6157 |
| Eau..... | 0,1239 |
| II. Matière..... | 0,265 |
| Acide carbonique..... | 0,6442 |
| Eau..... | 0,1372 |
| III. Matière..... | 0,2169 |
| Azote à 16°..... | 15 ^{cc} |
| Hauteur à 15°..... | 754 ^{mm} |
| IV. Matière..... | 0,1810 |
| Acide carbonique..... | 0,4392 |
| Eau..... | 0,0865 |
| V. Matière..... | 0,2164 |
| Azote à 11°..... | 13 ^{cc} |
| Hauteur à 15°..... | 763 ^{mm} , 3 |
| VI. Matière..... | 0,219 |
| Chlorure d'argent..... | 0,1777 |

Soit en centièmes :

| | I. | II. | III. | IV. | V. | VI. | Théorie pour
$C^{20}H^{20}Az^2Cl^2$. |
|---------|-------|-------|------|-------|------|-------|--|
| C..... | 66.76 | 66.36 | " | 66.17 | " | " | 66.85 |
| H..... | 5.46 | 5.75 | " | 5.31 | " | " | 5.57 |
| Az..... | " | " | 7.96 | " | 7.18 | " | 7.79 |
| Cl..... | " | " | " | " | " | 20.07 | 19.77 |

Les nombres trouvés s'accordent, comme on voit, avec la formule $C^{20}H^{20}Az^2Cl^2$.

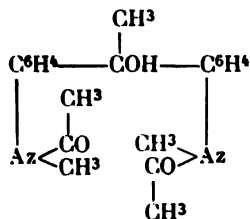
Comment peut-on interpréter la formation d'un pareil composé ?

Il faut d'abord remarquer que le benzène qui a servi à laver le produit abandonne à la distillation un liquide ayant l'odeur de la méthylaniline, son point d'ébullition, et qui chauffé pendant quatre heures avec de l'anhydride acétique n'a donné que de la méthylacétanilide.

Il y a donc eu, dans la réaction, formation de méthylaniline, mais pas de diméthylaniline.

On comprend que l'acide chlorhydrique dégagé dans la réaction par suite de l'action déshydratante de l'oxychlorure de phosphore ait pu détacher d'une molécule de méthylacétanilide un groupe $CO.CH^3$, en donnant de la méthylaniline. Le chlorure d'acétyle

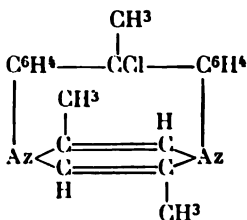
ainsi formé peut réagir sur une molécule de méthylacétanilide pour donner une acétylméthylacétanilide. Ce corps acétonique peut à son tour se condenser avec une nouvelle molécule de méthylacétanilide pour donner un carbinol dérivé d'un méthylidiphénylméthane



et, puisque l'oxygène a disparu du produit final, il faut que celui-ci, en même temps qu'il échange son oxhydyle de carbinol contre un atome de chlore, perde l'oxygène des deux groupes acétyle qu'il renferme sous forme d'eau.

On peut hésiter sur la manière dont cette élimination se produit; mais il a semblé que la plus probable est celle qui fait réagir le groupe CO d'un acétyle sur le méthyle attaché à l'autre molécule de méthylacétanilide.

De la sorte, on aurait le groupement très symétrique, et après tout assez simple



qui serait complété par une molécule d'acide chlorhydrique venant se fixer sur un des atomes d'azote du composé.

La quantité d'acide chlorhydrique dégagée dans la réaction s'accorde très bien avec cette hypothèse. Nous avons dit plus haut qu'on recueillait environ 5 grammes pour 30 grammes de méthylacétanilide employée. Nous avons retrouvé ce même nombre dans plusieurs expériences.

Or l'équation



exige 4^{gr},89 d'acide chlorhydrique pour la proportion employée.

La méthylaniline et la matière colorante doivent évidemment se

trouver dans le mélange à l'état de phosphates; mais cette dernière peut être précipitée à l'état de chlorhydrate par l'addition de chlorure de sodium.

Si l'on admet la formule proposée, le composé doit pouvoir donner des sels à divers degrés de saturation. Le chlorure analysé renferme, outre le chlore ayant remplacé l'oxyhydre du carbinol une molécule d'acide chlorhydrique fixée sur l'un des atomes d'azote. Une deuxième molécule d'acide chlorhydrique doit pouvoir se fixer sur le deuxième atome d'azote. C'est en effet ce qui a lieu.

Si l'on ajoute un excès d'acide chlorhydrique à une certaine quantité de la matière colorante rouge, on la dissout en la décolorant et par évaporation, on obtient un chlorhydrate cristallisé de couleur jaune pâle.

Celui-ci a donné à l'analyse :

| | |
|------------------------|---------------------|
| Matière | 0,280 ^{gr} |
| Chlorure d'argent..... | 0,2992 |
| Soit en centièmes..... | 26,43 |

La formule $C^{20}H^{19}Az^2Cl.2HCl$ exige 26,92.

C'est donc bien un dichlorhydrate du chlorure $C^{20}H^{19}Az^2Cl$ que l'on a obtenu.

Lorsqu'on évapore au bain-marie sur un verre de montre une solution chlorhydrique de la matière colorante, on obtient un enduit qui se colore en violet par l'action de la chaleur et qui redevient incolore par l'action de l'humidité. Ce changement peut être produit à diverses reprises, ce qui montre que la coloration n'est pas due à une dissociation du dichlorhydrate, mais à l'existence d'états d'hydratation différents de ce sel, l'un coloré, l'autre incolore.

Une autre expérience a conduit à un résultat analogue.

On a pris 0^{gr},204 de la matière rouge et on les a dissous dans l'eau; on a obtenu ainsi une liqueur fortement colorée. On y a ajouté, avec une burette graduée, de la solution d'acide sulfurique à 4 grammes SO^3 par litre. Il en a fallu 5^{cc},8 c'est-à-dire 0^{gr},0232 SO^3 pour décolorer la solution. En supposant qu'il faille un demi SO^3 pour former avec le monochlorhydrate un sel incolore, il faudrait 0^{gr},0227 SO^3 , ce qui concorde bien avec le nombre trouvé.

Cette propriété de la matière colorante de former des sels plus acides incolores, lui est commune avec bien d'autres, la fuchsine, par exemple.

Elle permet de l'employer comme réactif colorant. A cet égard le nouveau produit présente des propriétés particulières qui méritent d'être signalées et qui peuvent la rendre très utile dans certains cas.

Le virage est très net et la couleur rose des solutions étendues disparaît instantanément par l'addition d'une goutte d'acide, reparaît par l'addition d'une goutte d'alcali.

La disparition de la teinte est produite, non seulement par les acides forts, minéraux ou organiques, mais même par les acides les plus faibles.

L'acide carbonique et l'acétylacétone décolorent la solution rose.

Le composé incolore formé avec l'acide carbonique est facilement dissociable; aussi faut-il pour le conserver qu'il y ait un excès d'anhydride carbonique en présence. L'action d'un courant d'air, ou même la simple exposition à l'air suffit pour rendre à la liqueur sa coloration.

Le phosphate bibasique de sodium et le phénol sont sans action.

Par contre la deuxième basicité du composé est assez faible pour que l'aniline ramène au rose la liqueur décolorée par un acide, ce qu'elle ne fait pas pour la phtaléine du phénol.

La matière colorante en solution aqueuse chaude teint la laine, la soie, et le coton mordancé au tannin en un beau rouge-fuchsine légèrement violacé. Cette teinte résiste au savon, mais n'est pas très stable à la lumière, encore moins aux acides.

Action du sulfite de sodium. — Lorsqu'on soumet la matière colorante rouge en solution à l'action du sulfite de sodium, du bisulfite de sodium ou de l'acide sulfureux et de l'ammoniaque, en chauffant à l'ébullition on voit se déposer une poudre d'un aspect métallique, d'un jaune d'or plus ou moins verdâtre, formée de très petites lamelles rhomboïdales, insolubles dans l'eau, et dans l'eau froide additionnée d'acide chlorhydrique, soluble à chaud dans cette dernière en donnant une liqueur incolore, soluble dans l'alcool à chaud en violet.

La solution chlorhydrique faite à chaud est précipitée par l'ammoniaque et par le carbonate de sodium en flocons rouge-brun, qui portés à l'ébullition en présence de la solution donnent de nouveau la poudre bronzée.

Cette matière, que ses propriétés rendent facile à purifier, a donné à l'analyse :

I. On a attaqué la matière par le chlorate de potassium et l'acide chlorhydrique. Il reste une matière jaune ressemblant au soufre mou,

mais qui est simplement une matière carbonée brûlant avec une flamme fuligineuse après avoir fondu :

| | |
|------------------------|----------------------|
| Matière | 0,3079 ^{gr} |
| Sulfate de baryum..... | 0,1928 |

II. Attaqué par le chlorate de potassium et l'acide azotique :

| | |
|------------------------|----------------------|
| Matière | 0,3219 ^{gr} |
| Sulfate de baryum..... | 0,2021 |

III. Combustion avec mélange d'oxyde de cuivre et de chromate de plomb :

| | |
|-----------------------|----------------------|
| Matière..... | 0,2057 ^{gr} |
| Acide carbonique..... | 0,4955 |
| Eau..... | 0,1084 |

ou en centièmes

| | I. | II. | III. | Théorie pour
$C^{10}H^{10}Az^{10}SO^3$. |
|---------|------|------|-------|---|
| C | " | " | 65.69 | 65.21 |
| H | " | " | 5.85 | 5.43 |
| S..... | 8.59 | 8.62 | " | 8.69 |

La poudre bronzée est donc le sulfite correspondant à la matière colorante dans laquelle les deux atomes de chlore sont remplacés par le groupe SO^3 . Il est d'ailleurs probable que deux molécules de la matière colorante sont réunies par deux groupes SO^3 .

Lorsqu'on traite par le benzoate de sodium une solution aqueuse de chlorhydrate on obtient de petites aiguilles brunes qui deviennent vertes avec éclat métallique quand on les sèche.

Lorsqu'on les traite par la potasse à chaud, il reste une matière insoluble, et la solution renferme du benzoate de potassium. La solution est violacée et ne se décolore plus nettement par les acides, sans doute, par suite d'une oxydation.

On a pu obtenir également un azotate cristallisé et un acétate en faisant réagir l'azotate ou l'acétate d'argent sur une solution aqueuse du chlorhydrate.

Ces sels sont des matières colorantes comme le chlorhydrate.

Oxyde. — Lorsqu'on fait bouillir le sulfite avec de l'acide chlorhydrique pendant longtemps dans un courant d'air et que l'on fait passer les gaz et les vapeurs d'eau dans une solution d'iode, on trouve dans celle-ci de l'acide sulfurique ; mais on n'est pas arrivé de la sorte à chasser tout l'acide sulfureux que devait contenir le produit.

Le liquide restant, coloré en jaune-rougeâtre, donne par l'ammoniaque, la potasse, la soude, l'eau chaude, l'eau de baryte, des précipités rouge, orangé ou vermillon. Lorsque l'ébullition n'a pas été très prolongée, la transformation n'est pas totale.

Le précipité obtenu, filtré, séché, dissous dans l'alcool y cristallise en petits prismes d'un jaune-orangé d'autant plus vif qu'ils sont plus purs. Lorsqu'ils renferment encore du rouge non décomposé, ils sont bruns. On peut les séparer du rouge par des cristallisations répétées dans l'alcool.

Ils sont solubles dans l'acide chlorhydrique en donnant une solution jaune, ou incolore quand elle est étendue. Dans ce dernier cas, la solution précipite en rouge ponceau par la soude, mais pas par le carbonate de sodium. Le bicarbonate de sodium dissout la matière rouge; en effet, lorsqu'on précipite par le rouge une certaine quantité de cette matière, on la voit se redissoudre quand on fait passer de l'acide carbonique dans le liquide qui la tient en suspension.

La solution chlorhydrique évaporée lentement, donne de jolis cristaux incolores en prismes paraissant clinorhombiques, souvent groupés en hérissos.

Lorsque la matière orangée est précipitée dans une solution où elle accompagne la couleur rouge primitive, les premières portions précipitées entraînent la rouge et sont d'une couleur plus foncée; les dernières portions sont plus pures et plus claires.

La matière orangée peut être obtenue assez pure en chauffant pendant quelques heures à 120° la matière colorante primitive avec de l'acide chlorhydrique étendu. Elle renferme pourtant encore un peu de rouge dont on peut la séparer comme il vient d'être dit.

Matière précipitée du sulfate par l'ammoniaque, cristallisée dans l'alcool et séchée à l'air.

| | |
|-----------------------|---------------------|
| I. Matière | 0,157 ^{gr} |
| Acide carbonique..... | 0,4164 |
| Eau | 0,0984 |

Perte d'eau de la température ordinaire à 180°.

| | |
|--------------------|---------------------|
| II. Matière | 0,133 ^{gr} |
| Perte..... | 0,0140 |
| III. Matière | 0,1987 |
| Azote à 25°..... | 14 ^{cc} |
| Hauteur à 26°..... | 758 ^{mm} |

ou en centièmes :

| | I. | II. | III. | Théorie pour
(C ¹⁰⁰ H ¹⁰⁰ Az ²⁷) ² O + 4H ² O. |
|-----------------------|-------|------|-------|---|
| C..... | 72.33 | " | " | 72.50 |
| H..... | 6.96 | " | " | 6.94 |
| Ag..... | " | 8.32 | " | 8.45 |
| H ² O..... | " | " | 10.52 | 10.87 |

Cette matière, chauffée sur le bloc Maquenne, brunit et fond vers 130° en perdant de l'eau, puis elle se solidifie de nouveau et ne fond plus que vers 220° en se décomposant. Elle reste brune après le refroidissement. Une autre portion qui avait été séchée préalablement n'a pas subi cette première fusion aqueuse.

| | |
|-------------------------------|-----------------------|
| I. Matière séchée à 100°..... | 0,2393 ^{gr} |
| Acide carbonique..... | 0,6733 |
| Eau..... | 0,1558 |
| II. Matière..... | 0,1898 |
| Azote à 19°..... | 14 ^{cc} , 5 |
| Hauteur à 22°..... | 765 ^{mm} , 5 |

Soit en centièmes :

| | I. | II. | Théorie pour
(C ¹⁰⁰ H ¹⁰⁰ Az ²⁷) ² O + H ² O. |
|---------|-------|------|--|
| C..... | 76.73 | " | 76.67 |
| H..... | 7.20 | " | 6.70 |
| Az..... | " | 8.81 | 8.94 |

La même matière a perdu 6 0/0 de son poids entre 100 et 125°. La formule ci-dessus exigerait une perte de 5,75 0/0.

Elle perd difficilement la totalité de l'eau qu'elle renferme et la plupart des analyses de la matière séchée ont donné pour cette raison un peu moins de carbone que la quantité correspondant au composé anhydre. Le fait peut être dû aussi à une oxydation de la matière se produisant lorsqu'elle est maintenue à l'air à une température élevée. La substance, quand elle a été ainsi chauffée, est altérée, et ne se dissout plus entièrement dans les acides étendus.

Analyse de la matière séchée à 125°.

| | |
|-----------------------|----------------------|
| I. Matière..... | 0,2396 ^{gr} |
| Acide carbonique..... | 0,7076 |
| Eau..... | 0,1395 |
| II. Matière..... | 0,2057 |
| Azote à 12°..... | 15 ^{cc} |
| Hauteur à 18°..... | 766 ^{mm} |

| | |
|-----------------------|----------------------|
| III. Matière..... | 0,289 ^{gr} |
| Acide carbonique..... | 0,8525 |
| Eau..... | 0,1671 |
| IV. Matière..... | 0,1898 |
| Azote à 19°..... | 14 ^{cc} ,5 |
| Hauteur à 22°..... | 765 ^{mm} ,5 |

Soit en centièmes :

| | I. | II. | III. | IV. | Théorie pour
(C ¹⁰ H ¹⁰ Az ³) ¹⁰⁰ . |
|---------|-------|------|-------|------|---|
| C..... | 80.54 | " | 80.44 | " | 81.35 |
| H..... | 6.46 | " | 6.42 | " | 6.44 |
| Az..... | " | 8.67 | " | 8.81 | 9.49 |

On obtient encore la matière orangée en faisant bouillir le sulfite du rouge avec de l'acide sulfurique. Dans ce cas, l'évaporation de la liqueur fournit un sulfate acide en jolies lames rectangulaires incolores, ou très légèrement rosées, quelquefois groupées en boules. Sur les lames, on voit au microscope polarisant les hyperboles et les lemniscates des substances orthorhombiques biaxes négatives.

Lorsqu'on les sèche à l'étuve et même simplement dans le dessiccateur, elles prennent une jolie couleur rose qu'elles perdent de nouveau à l'air humide en prenant de l'eau.

La solution du sulfate est sensiblement incolore, mais si on en enferme une certaine quantité dans un tube résistant et qu'on plonge celui-ci dans un bain d'huile dont on élève peu à peu la température, on voit le contenu se colorer et prendre vers 160° une couleur rose très marquée. Le sel hydraté et incolore primitivement en dissolution, s'est transformé en sel anhydre et coloré. On peut très bien suivre cette transformation en retirant de temps à autre le tube du bain d'huile.

Le sel blanc, simplement séché à l'air, a donné à l'analyse :

| | |
|------------------------|----------------------|
| I. Matière..... | 0,2837 ^{gr} |
| Sulfate de baryum..... | 0,2332 |
| II. Matière..... | 0,2135 |
| Acide carbonique..... | 0,3332 |
| Eau..... | 0,1035 |
| III. Matière..... | 0,3092 |
| Azote à 17°..... | 13 ^{cc} |
| Hauteur..... | 750 ^{mm} |
| IV. Matière..... | 0,2891 |
| Perte à 180°..... | 0,0371 |

Soit en centièmes :

| | I. | II. | III. | IV. | Théorie pour
(C ¹⁰ H ¹⁰ Az ²) ² O.4SO ⁴ H ² .8H ² O. |
|-----------------------|-------|-------|------|-------|---|
| C..... | " | 42.56 | " | " | 42.62 |
| H..... | " | 5.38 | " | " | 5.50 |
| Az..... | " | " | 4.86 | " | 4.97 |
| S..... | 11.30 | " | " | " | 11.36 |
| H ² O..... | " | " | " | 12.79 | 12.78 |

Une matière séchée à 100° avait perdu à peu près la moitié de son eau de distillation et donné 12,35 0/0 de soufre. Si elle avait été entièrement déshydratée, elle aurait dû en donner 13,03.

La relation existant entre ce produit et la matière primitive n'est pas difficile à comprendre. L'action des acides étendus provoque une hydratation de l'éther chlorhydrique de carbinol et l'hydrate formé, soit par l'action du chlorure encore non transformé, soit par une action analogue à celle qu'exerce l'acide sulfurique sur le benzhydrol, se transforme en oxyde.

On peut d'ailleurs, ainsi qu'il y avait lieu de le supposer en admettant cette interprétation, revenir de la matière orangée à la matière colorante primitive par l'action du perchlorure de phosphore sur une solution benzénique. Dès que l'on chauffe le mélange, on voit apparaître la coloration fuchsine caractéristique, et en traitant par l'eau, on a une solution qui jouit des propriétés de celles du chlorure primitif, et teint comme elles la laine et la soie.

Il ne faut pas faire durer trop longtemps l'action du perchlorure de phosphore; si on le fait, on obtient une matière colorante bleue, analogue à celle qui se produit à la longue par l'action de l'air sur le chlorhydrate de la matière primitive en présence d'un alcali ou par celle des oxydants, chlorure de chaux, par exemple. Cette matière bleue n'a pas encore été obtenue dans un état de pureté suffisant pour l'analyse.

La matière orangée n'est d'ailleurs pas une matière colorante à proprement parler. On peut bien, en trempant de la laine dans une solution acide, l'imprégner assez pour qu'un alcali décomposant le sel acide dépose sur elle une portion de la matière orangée; mais celle-ci ne s'y fixe qu'en petite quantité en lui donnant une couleur orangé clair qu'un acide fait disparaître de manière à rendre le tissu blanc et qu'un alcali fait réparaître.

On voit par ce qui vient d'être dit que l'action de l'oxychlorure de phosphore sur la méthylacétanilide donne des corps qui peuvent être considérés comme des dérivés du méthyldiphénylméthane et d'un noyau diazinique dihydrogéné. Il n'a pas été possible jusqu'ici

de séparer, dans les composés obtenus, ces deux noyaux qui jouissent chacun pourtant, comme on sait, d'une assez grande stabilité.

Lorsqu'on distille le chlorhydrate de la matière rouge seul, on obtient une certaine quantité d'un produit huileux ayant une odeur qui rappelle celle de la pyridine.

Si on fait la distillation en mélangeant préalablement le chlorhydrate avec de la poudre de zinc, on recueille un produit liquide ayant une odeur du même genre, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides. Ce produit bout vers 260°. La solution chlorhydrique donne, avec le chlorure de platine, un précipité insoluble dans l'eau, en grande partie soluble dans l'alcool.

L'analyse a donné :

| | |
|-----------------------|----------------------|
| I. Matière..... | 0,1557 ^{gr} |
| Acide carbonique..... | 0,4691 |
| Eau | 0,1108 |
| II. Matière..... | 0,2847 |
| Azote à 10°..... | 24 ^{co} , 2 |
| Hauteur à 17°..... | 748 ^{mm} |

Soit en centièmes :

| | I. | II. | Théorie pour | |
|---------|-------|------|---|---|
| | | | C ³⁰ H ²² Az ³ . | C ³⁰ H ²² Az ³ . |
| C..... | 82.16 | " | 82.19 | 82.01 |
| H..... | 7.90 | " | 8.21 | 7.91 |
| Az..... | " | 9.98 | 9.58 | 10.07 |

L'analyse ne permet pas de choisir d'une manière certaine entre les deux formules; mais l'altérabilité très grande de la substance parlerait plutôt pour un composé non entièrement saturé d'hydrogène; peut-être a-t-on affaire à un mélange des deux? Le produit serait donc une leucobase de la matière colorante plus ou moins complètement saturée d'hydrogène.

Le chloroplatinate, qui paraît très altérable, séché à 100°, a donné à l'analyse :

| | |
|------------------------|----------------------|
| Matière..... | 0,2988 ^{gr} |
| Platine..... | 0,083 |
| Soit en centièmes..... | 27.10 |

La formule C³⁰H²²Az³.2HCl.PtCl⁴ exige 28,06 0/0. Le platine

est un peu faible, comme on voit; le carbone a, par contre, été trouvé un peu trop fort.

La matière paraît d'ailleurs très altérable.

Sa production vient encore à l'appui de l'interprétation donnée aux faits observés, suivant laquelle la matière colorante rouge fuchsine est un chlorhydrate de *diméthyl-diazino-méthyl-diphényl-chlorométhane*, et la matière orangée qui s'en dérive, un *oxyde de diméthyl-diazino-méthyl-diphénylméthyle*.

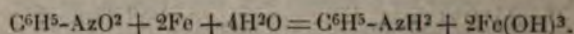
N° 202. — Sur la réduction des dérivés nitrés aromatiques en liqueur neutre, et la formation des hydroxylamines aromatiques; par MM. LUMIÈRE frères et A. SEYEWETZ.

On sait que le fer, le zinc et l'étain employés pour la réduction des dérivés nitrés sont utilisés le plus généralement en liqueur acide ou alcaline et plus rarement en liqueur neutre.

La réduction en liqueur neutre présente pourtant le grand avantage de pouvoir isoler immédiatement le produit réduit des agents réducteurs, opération quelquefois longue et compliquée dans les autres modes de réduction, mais le plus souvent en liqueur neutre, la transformation du dérivé nitré est très longue en même temps qu'incomplète.

Industriellement, on préfère évidemment cette méthode à la réduction en liqueur acide ou alcaline toutes les fois qu'elle donne un bon rendement.

La réduction industrielle du nitrobenzène en est un exemple. On sait, en effet, que cette opération a lieu au moyen d'une grande quantité de fer et d'une très petite quantité d'acide chlorhydrique. D'après Wohl (1) le mécanisme de cette réaction doit être exprimé par l'équation suivante :



Ce serait donc une réduction en liqueur neutre. Le but de la petite quantité d'acide chlorhydrique ajoutée au début de la réaction, serait simplement de former un peu de chlorure ferreux dont la présence faciliterait la réduction par le fer et l'eau en donnant naissance, avec l'oxyde de fer, à un sel basique insoluble.

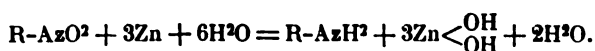
Ce procédé de réduction par le fer et l'eau donne de très mauvais résultats quand on essaie de l'appliquer aux dérivés oxy et amidonitrés pour l'obtention des diamines et amidophénols. D'une

(1) Wohl, *D. ch. G.*, t. 27, p. 1437 et 1815.

part, la réduction est très longue et les rendements sont très faibles, d'autre part les produits sont très colorés et d'une purification difficile.

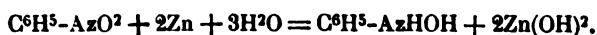
Nous avons essayé, pour la réduction de ces composés, d'appliquer une méthode préconisée récemment par Bamberger et Wohl pour la transformation du nitrobenzène en phénylhydroxylamine.

Elle consiste à utiliser, comme agents réducteurs, le zinc et l'eau, en présence d'une petite quantité d'un chlorure comme le chlorure de zinc, de calcium ou de magnésium. Dans ce procédé, le zinc agirait à la façon du fer comme dans la réaction citée plus haut, et d'après l'équation



Bamberger (1) et Wohl (2) ont montré que dans la réduction du nitrobenzène, la formation de l'aniline était précédée de celle d'une hydroxylamine intermédiaire, la *β-phénylhydroxylamine*, que ce mode de réduction leur a permis d'isoler et d'obtenir même avec un bon rendement.

L'hydroxylamine prendrait naissance d'après l'équation suivante :



En utilisant cette méthode pour réduire les nitrophénols et nitramines, nous avons pensé pouvoir isoler les amido et oxyphénylhydroxylamines correspondantes, mais dans aucun cas nous n'y sommes parvenus, quelles qu'aient été les conditions de nos expériences. Nous avons toujours obtenu le produit de réduction totale du dérivé nitré (diamine ou amidophénol) à un état de pureté et avec des rendements tels que l'emploi de la poudre de zinc, de l'eau et du chlorure de calcium constitue le meilleur de tous les procédés de réduction préconisés jusqu'ici pour la préparation industrielle de certaines diamines et amidophénols à partir des dérivés nitrés correspondants. D'autre part, en essayant d'appliquer ce procédé de réduction aux homologues du nitrobenzène, nous avons obtenu dans tous les cas comme produit principal de la réaction, l'hydroxylamine correspondante.

Réduction du paranitrotoluène. — Dans la réduction de ce corps, de même que dans celle des dérivés nitrés suivants, si l'on veut préparer l'hydroxylamine correspondante, il est plus favorable d'employer comme dissolvant de l'alcool à 60 0/0 au lieu de l'eau

(1) BAMBERGER, *D. ch. G.*, t. 27, p. 1317, et 1548.

(2) WOHL, *D. ch. G.*, t. 27, p. 1433.

seule. L'alcool, tout en facilitant la dissolution du dérivé nitré, permet d'abaisser la température de la réaction.

Dans le cas où nous n'avons pas pu isoler les hydroxylamines, nous avons reconnu qu'il était plus avantageux, pour obtenir le plus rapidement possible le produit de réduction totale, d'employer l'eau seule.

On introduit dans un ballon de 1 litre environ :

| | |
|-----------------------------------|-------------------|
| Paranitrotoluène..... | 130 ^{gr} |
| Eau..... | 200 ^{cc} |
| Alcool..... | 350 ^{cc} |
| Chlorure de calcium desséché..... | 12 ^{gr} |

Le mélange est porté à l'ébullition, puis on arrête le chauffage et on ajoute 150 grammes de poudre de zinc par portions de 25 grammes, dans l'espace d'une demi-heure environ. Dès la première addition de zinc, une vive réaction se déclare et le liquide se maintient à l'ébullition d'une façon constante. Lorsque la réaction devient tumultueuse on refroidit le ballon sous un léger filet d'eau.

Lorsque tout le zinc a été ajouté, l'ébullition se maintient encore pendant une demi-heure environ.

Quand toute réaction a cessé, on filtre pour séparer le précipité d'oxyde de zinc qu'on lave plusieurs fois sur filtre à l'alcool chaud : on obtient une solution jaune clair que l'on distille pour en séparer l'alcool. Il reste une masse cristalline jaune clair, qui est essorée sur des briques poreuses. Ce produit est facilement purifié en le lavant une ou deux fois à la ligroïne froide qui dissout une huile jaune qui le souille, puis par cristallisation dans le benzène bouillant. On obtient un produit qui, après avoir été essoré et séché sur des briques poreuses, se présente sous forme de superbes paillettes blanches.

Soumis à l'analyse il donne les résultats suivants :

| | Trouvé. | Calculé
pour $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{AzHOH} \\ \text{CH}^3 \end{smallmatrix}$. |
|---------|---------|--|
| C..... | 67.95 | 68.30 |
| H..... | 7.73 | 7.31 |
| Az..... | 11.50 | 11.38 |

L'origine de ce corps permet d'admettre que les groupements AzHOH et CH³ sont en position para l'un par rapport à l'autre.

Propriétés. — La paratolylhydroxylamine fond à 92-93°. Elle est soluble dans l'eau, qui en dissout environ 1 0/0 à froid et 5 0/0

à chaud et cristallise par refroidissement de la liqueur. La solution aqueuse s'altère lentement à l'air avec formation de paraméthylazoxybenzène (fond à 75°) qui se dépose en même temps que la liqueur se trouble. La solution aqueuse se décompose partiellement vers 100°; il se forme sans doute les homologues des corps trouvés par Bamberger (1) dans la décomposition de la phénylhydroxylamine (nitrosotoluène, azotoluène, azoxytoluène, toluidine etc) et qui prennent également naissance dans la préparation du corps, puisqu'on opère en solution aqueuse. Ces substances restent dissoutes dans la ligroïne. La chaleur seule décompose aussi la tolylhydroxylamine. Vers 115-120° la matière donne l'azoxyparatoluène caractérisé par son point de fusion, et il se produit un abondant dégagement gazeux.

La paratolylhydroxylamine est soluble dans la plupart des dissolvants. Elle est peu soluble dans le benzène froid, plus soluble à chaud et cristallise en belles paillettes dans ce réactif. Elle est presque insoluble dans la ligroïne froide, plus soluble à chaud.

Si on additionne la solution aqueuse d'un alcali, il se forme immédiatement une émulsion blanc jaunâtre.

Par addition d'une quantité suffisante d'alcali, l'émulsion disparaît et une huile se rassemble au fond du liquide (nitrosotoluène?). La paratolylhydroxylamine est un réducteur énergique, elle réduit le perchlorure de fer, le bichromate de potassium, le bichlorure de mercure, le nitrate d'argent, la liqueur de Fehling. C'est une base énergique se dissolvant facilement dans les acides.

Son *chlorhydrate* $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{CH}^3 \\ \diagdown \\ \text{AzHOH}(\text{HCl}) \end{smallmatrix}$ est en aiguilles blanches, peu solubles dans l'eau froide. Les solutions aqueuses acidulées de tolylhydroxylamine s'oxydent difficilement à l'air. Bouillie avec les acides minéraux, la paratolylhydroxylamine donne un amidocré-sol $\text{C}^6\text{H}^3 \begin{smallmatrix} \text{CH}^3 \\ \diagdown \\ \text{AzH}^3 \\ \diagup \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ comme produit principal de la réaction, la liqueur primitivement incolore devient violette.

Traitée par le *nitrite de sodium* et l'acide chlorhydrique, la paratolylhydroxylamine se prend en une masse de cristaux blancs qui, lavés, essorés et séchés, fondent à 57-58°. C'est un dérivé nitrosé : $\text{C}^6\text{H}^3 \begin{smallmatrix} \text{CH}^3 \\ \diagdown \\ \text{AzHOH} \\ \diagup \\ \text{AzO} \end{smallmatrix}$. Avec la *benzaldéhyde* elle donne une com-

(1) BAMBERGER, *D. ch. G.*, t. 27, 1551.

binaison cristallisée fondant à 120°. Elle fournit également une combinaison avec la *formaldéhyde*.

Nota. — La tolylhydroxylamine ainsi que ses homologues constituent des développateurs de l'image latente photographique que nous avons spécialement étudiés (1).

Réduction de l'orthonitrotoluène. — La réduction a lieu dans les mêmes conditions que celle de son isomère para. Après avoir chassé l'alcool au bain-marie, on n'obtient pas une masse cristalline mais une huile qui surnage. On l'extrait à l'éther, on la sépare avec un entonnoir à robinet, puis on évapore l'éther. Le résidu est une huile que la ligroïne ni aucun réactif ne nous a permis de purifier. Tous les réactifs dans lesquels on la dissout à l'ébullition, l'abandonnent de nouveau par refroidissement sous forme d'huile.

Ce corps possède toutes les propriétés des hydroxylamines, il réduit à froid la liqueur de Fehling, le nitrate d'argent, etc. Il est soluble dans les acides, donne des combinaisons avec la benzaldéhyde, la formaldéhyde.

Il est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble à chaud. Se dissout dans l'éther, le benzène, le chloroforme presque insoluble à froid dans la ligroïne.

Réduction de l'orthonitroparaxylène $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{matrix} \text{AzO}^2 \text{ (2)} \\ \text{CH}^3 \text{ (1)} \\ \text{CH}^3 \text{ (4)} \end{matrix}$. — La ré-

duction a lieu dans des conditions identiques à celles des para et orthonitrotoluène. Le liquide hydroalcoolique séparé de l'oxyde de zinc par filtration est de couleur jaune clair. Après avoir chassé l'alcool au bain-marie, on obtient une huile rougeâtre qui surnage et se solidifie par refroidissement en une masse cristalline. On peut la purifier en la traitant par la ligroïne froide dans laquelle elle est à peu près insoluble, lorsqu'elle ne renferme plus trace d'alcool. Le lavage à la ligroïne donne de petits cristaux jaunâtres qui peuvent être obtenus complètement blancs par recristallisation dans la ligroïne. Ces cristaux fondent à 88-89°. Ils présentent tous les caractères des hydroxylamines; réduisent à froid la liqueur de Fehling, le nitrate d'argent. Ce corps se dissout dans les acides, il donne un *chlorhydrate* en paillettes blanches.

Il est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble à chaud, il se dissout dans l'alcool, l'éther, le benzène et cristallise facilement dans ces réactifs.

(1) *Bulletin de la Société française de photographie*, année 1894, p. 38.

Soumis à l'analyse, il répond à la composition centésimale suivante :

| | Trouvé. | Calculé
pour $C^{10}H^8$ $\begin{matrix} \text{AzHOH} \\ \diagup \text{CH}^2 \\ \diagdown \text{CH}^2 \end{matrix}$ |
|---------|---------|--|
| C..... | 69.84 | 70.07 |
| H..... | 8.35 | 8.03 |
| Az..... | 10.51 | 10.22 |

On a donc bien à faire à l'hydroxylamine dérivée du nitroxyène.

Réduction de l' α -nitronaphtalène. — En opérant exactement comme pour les dérivés nitrés précédents, on obtient bien, au cours de la réduction, un liquide réduisant très fortement à froid la liqueur de Fehling, mais, si on laisse la réduction se continuer d'elle-même avec la quantité de zinc employée ci-dessus, jusqu'à ce que toute réaction ait cessé, la liqueur ne renferme plus d'hydroxylamine et on obtient comme produit principal de la réaction de l' α -naphtylamine.

En arrêtant la réduction au moment où le liquide paraît réduire le plus fortement la liqueur de Fehling il s'est déjà formé une quantité notable de naphtylamine et on obtient après filtration et évaporation de l'alcool, un goudron brun ayant fortement l'odeur de l' α -naphtylamine duquel il ne nous a pas été possible d'extraire l'hydroxylamine.

Réduction des nitrophénols : 1° Paranitrophénol. — La réduction du paranitrophénol n'a pas donné d'hydroxylamine, quelles qu'aient été les conditions de la réaction. On a obtenu dans tous les cas le produit de réduction totale, c'est-à-dire le *paramidophénol*, avec un rendement qui peut être théorique.

Voici les meilleures conditions de la réaction en vue de l'obtention du paramidophénol.

Dans une capsule de 2 litres on introduit :

| | |
|--------------------------|-------------------|
| P.-nitrophénol..... | 200 ^{gr} |
| Eau..... | 1 ^{lit} |
| Chlorure de calcium..... | 20 ^{gr} |

On porte le mélange à l'ébullition, puis on arrête le chauffage et on ajoute par petites portions de façon à éviter toute réaction tumultueuse :

Poudre de zinc (durée de l'addition 1/2 heure)... 350^{gr}

Une vive réaction a lieu et le liquide perd peu à peu sa couleur

jaune qui devient brun clair. Lorsque tout le zinc a été ajouté, le liquide ne se colore plus en jaune par les alcalis et la réduction est terminée. On filtre le liquide bouillant qui abandonne par refroidissement des paillettes blanches de paramidophénol (caractérisé par ses propriétés).

On épuise le résidu plusieurs fois à l'eau bouillante jusqu'à ce que le liquide filtré n'abandonne plus de paramidophénol par refroidissement. On obtient, en tenant compte de la substance dissoute dans l'eau froide, 86 grammes de paramidophénol sensiblement pur pour 100 grammes de p.-nitrophénol.

Rendement à peu près théorique.

2° *o.-nitrophénol*. — Cette réduction n'a pas fourni d'hydroxylamine, mais de l'orthoamidophénol. La réaction en vue de l'obtention de ce corps doit être conduite identiquement dans les mêmes conditions que pour le paranitrophénol; il donne le même rendement. L'orthoamidophénol a été facilement caractérisé par ses propriétés.

Réduction des nitranilines : 1° *Paranitraniline*. — On n'a pas pu isoler d'hydroxylamine, mais dans tous les cas on a obtenu la *paraphénylènediamine*. La réduction en vue de l'obtention de cette base a été faite dans les mêmes conditions que pour les nitrophénols. Le liquide aqueux bouillant, séparé de l'oxyde de zinc par filtration, a abandonné la paraphénylènediamine (caractérisée par ses propriétés) à un grand état de pureté. On a obtenu 72 grammes de base pour 100 grammes de paranitraniline.

2° *Orthonitraniline*. — On a obtenu dans la réduction de ce corps les mêmes résultats que pour son isomère. L'orthophénylènediamine a été caractérisée par ses propriétés.

« En résumé, le procédé de réduction en liqueur neutre des dérivés mononitrés aromatiques par la poudre de zinc et l'eau, en présence du chlorure de calcium, permet d'obtenir les hydroxylamines correspondantes, lorsqu'il n'y a pas dans le noyau de substitutions oxyhydrilées ou amidées. Dans ce dernier cas, on obtient le produit de réduction totale, amidophénol ou diamine, à un grand état de pureté et avec de très bons rendements. » Il nous reste à étudier l'influence qu'exerceraient sur la réduction d'autres substituants tels que les halogènes, les groupements carboxyliques, etc.

Réduction des dérivés dinitrés. — La réduction des dérivés dinitrés ne nous a pas jusqu'ici fourni d'hydroxylamines. Voici les corps qui ont été soumis à la réduction :

Métadinitrobenzène, dinitronaphtalène, dinitrophénol (1.2.4). — Nous n'avons pas encore étudié complètement les produits qui

prennent naissance dans la réduction de ces composés, nous avons reconnu seulement jusqu'ici qu'en prolongeant la réaction suffisamment longtemps, on peut obtenir le produit de réduction totale, du dérivé nitré; ainsi avec le dinitrophénol nous avons pu isoler, à l'état de chlorhydrate, en recevant le liquide de la réduction filtré dans l'acide chlorhydrique, le diamidophénol (1.2.4). Nous nous proposons de poursuivre l'étude de ces réactions.

**N° 203. — Etude sur l'essence de Cananga;
par M. A. REYCHLER.**

L'essence fournie par la maison Schimmel et C^o sous le nom d'*oleum Canangæ (Java)*, a la composition élémentaire suivante :

| | |
|----------------|---------|
| Carbone..... | 85.68 % |
| Hydrogène..... | 11.81 |
| Oxygène..... | 2.51 |

Sa densité à la température de 21° est 0,9058, et l'indice de réfraction $n = 1,49655$. La rotation gauche $[\alpha]_D$ vaut $-28^{\circ},5$.

Comme résultat général de mon étude, je dirai dès l'abord qu'au point de vue qualitatif, l'essence de Cananga ressemble beaucoup à l'ylang-ylang, mais qu'elle se distingue nettement de cette dernière par une teneur beaucoup plus grande en sesquiterpène.

Mise au contact d'une solution concentrée de bisulfite de sodium, elle laisse déposer assez rapidement un volumineux précipité, insoluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. L'importance de cette formation m'a fait croire tout d'abord à la présence d'une aldéhyde ou d'une cétone et à l'opportunité de commencer le travail par l'extraction de la substance ainsi décelée. J'ai donc appliqué le traitement bisulfitique à 150 grammes d'essence.

Le précipité, quoique volumineux, n'a atteint qu'un poids de 2^{gr},2. L'ébullition, avec une solution de carbonate de sodium, n'a rien changé à l'aspect du produit, et la solution sodique filtrée n'a donné aucun trouble par l'addition d'acide nitrique et de chlorure de baryum. Je n'ai donc pas obtenu une combinaison normale du bisulfite avec une aldéhyde ou une cétone, et le précipité actuel est aussi trompeur que celui que j'ai déjà eu l'occasion de signaler à propos de l'essence d'ylang-ylang.

La matière séparée sous l'influence du bisulfite n'est pourtant pas un simple produit de polymérisation, car elle renferme du soufre. J'ai dosé approximativement ce dernier par déflagration avec un mélange de carbonate de sodium et de nitrate de potas-

sium et trouvé 8,36 0/0. Comme cette opération ne se fait pas sans une certaine volatilisation de matière organique, le résultat indiqué ne peut avoir qu'une valeur relative.

Dans la suite j'ai renoncé au traitement bisulfite, parce qu'il ne constitue qu'une altération bien inutile de la matière première. Je suis donc revenu à la marche analytique déjà suivie pour l'étude de l'essence d'ylang-ylang.

110 grammes d'oleum Canangæ ont été saponifiés par ébullition, en solution alcoolique, avec 11^{gr},5 de potasse caustique. Après addition d'eau, j'ai distillé le mélange dans un courant de vapeur et séparé ainsi un distillat huileux et un résidu de distillation.

Examen du résidu. — Une première extraction étherée a fourni 4^{gr},5 d'une huile brune, non étudiée ultérieurement.

La solution aqueuse alcaline, traitée à refus par un courant d'acide carbonique, a encore cédé à l'éther 0^{gr},38 d'un acide résineux, soluble dans les alcalis et réduisant le nitrate d'argent ammoniacal.

Concentrée ensuite au bain-marie et acidifiée par l'acide chlorhydrique, cette solution a laissé cristalliser 1^{gr},5 d'un mélange d'acides organiques. Ce produit brut fournissait un sel d'argent ne renfermant que 32,2 0/0 de métal. Mais par des cristallisations répétées, j'ai obtenu un acide fondant à 120°, donnant un sel d'argent à 46,33,0/0. L'examen au microscope polarisant confirmait la présence d'acide benzoïque. Les eaux-mères des différentes cristallisations bleuisaient fortement par l'addition d'une goutte de chlorure ferrique (présence d'un phénol, ou plus probablement d'un acide-phénol).

La solution aqueuse acide, lavée une couple de fois à l'éther, a été soumise au traitement déjà décrit antérieurement à propos de l'ylang-ylang. J'ai isolé 1^{gr},4 de résidu salin, déliquescent, soluble dans l'alcool. La solution aqueuse de ce produit se colorait en rouge par le chlorure ferrique. Le nitrate d'argent y a précipité presque instantanément des aiguilles microscopiques, maclées par rayonnement autour d'un centre commun et ne rappelant que de loin l'aspect de l'acétate d'argent. L'analyse a fourni les chiffres suivants :

| | Trouvé. | Calculé
pour C ⁷ H ⁵ O ² Ag. |
|---------|---------|--|
| C..... | 14.95 % | 14.40 % |
| H..... | 2.28 | 1.80 |
| Ag..... | 60.10 | 64.67 |

Ayant trop peu de matière pour purifier la substance et répéter

l'analyse, j'ai dû me contenter de conclure à la présence probable d'acide acétique (?). Tout le long de cette recherche des acides, j'ai été frappé plus d'une fois par l'odeur rance des produits obtenus.

En résumé, l'essence de Cananga renferme un acide résinoïde (lequel doit peut-être sa formation au traitement alcalin), de l'acide benzoïque et assez probablement de l'acide acétique; mais tout cela en proportion peu importante.

Examen du distillat. — L'huile obtenue pesait primitivement 101 grammes. Par une distillation et deux rectifications (dans le vide de 20 à 21 millimètres), j'ai séparé une série de 11 marques. Les numéros 4 et 9-10 correspondaient à des périodes de distillation particulièrement active. Un dernier fractionnement des numéros extrêmes, toujours dans le vide, de 20 à 21 millimètres, a donné la série suivante (1) :

| | TEMPÉRATURE. | POIDS. | POIDS
par degré. |
|-----------|--------------|------------|---------------------|
| I..... | < 80° | gr
1,55 | gr
" |
| II..... | 80-93 | 3,75 | 0,39 |
| III..... | 93-98 | 2,75 | 0,55 |
| IV..... | 98-103 | 0,75 | 0,37 |
| V..... | 102-110 | 1,50 | 0,19 |
| VI..... | 110-120 | 2,10 | 0,21 |
| VII..... | 120-130 | 3,05 | 0,30 |
| VIII..... | 130-136 | 17,35 | 2,89 |
| IX..... | 136-139,5 | 8,80 | 2,51 |
| X..... | 139,5-145 | 38,80 | 7,05 |
| XI..... | 145-149 | 6,75 | 1,69 |

Résidus, pertes, essais spéciaux : 13^{er}, 85.

Dans ce tableau, le numéro X, et jusqu'à un certain point, le III et le IV se font remarquer par l'activité de la distillation et paraissent devoir constituer des corps définis.

Cette prévision se trouve confirmée par la mise en tableau de la composition élémentaire et des propriétés physiques des différents produits de fractionnement.

(1) *Remarque.* — Les n^{os} V et VIII sont quelque peu anormaux. En effet, les n^{os} V à VIII n'ont pas pris part au dernier fractionnement. Le n^o V est anormalement fort parce qu'il a été renforcé d'un résidu provenant de la marque immédiatement inférieure. Le n^o VIII se trouve dans les mêmes conditions parce que, sans rien céder aux marques suivantes, il a reçu les parties les plus volatiles retirées de celles-ci.

| | ANALYSE | | | DENSITÉ. | INDICE
de
réfraction. | ROTATION. | CHIFFRE
d'IODE. |
|-----------|---------|-------|-------|----------|-----------------------------|-----------|--------------------|
| | C. | H. | O. | | | | |
| I..... | 79.58 | 9.51 | 10.91 | 0,910 | 1,40880 | » | 84 |
| II..... | 78.83 | 9.83 | 11.34 | 0,930 | 1,40960 | » | » |
| III..... | 78.54 | 11.27 | 10.19 | 0,892 | 1,47468 | —12° 1 | » |
| IV..... | 78.10 | 11.71 | 10.19 | 0,88 (?) | 1,46978 | » | 383 |
| V..... | 79.92 | 11.87 | 8.21 | 0,886 | 1,47566 | » | » |
| VI..... | » | » | » | 0,883 | 1,47420 | » | » |
| VII..... | » | » | » | » | 1,48602 | » | » |
| VIII..... | » | » | » | 0,898 | 1,49130 | » | » |
| IX..... | » | » | » | » | » | » | » |
| X..... | 88.28 | 12.03 | 0,00 | 0,9024 | 1,50187 | —31° 3 | 235 |
| XI..... | » | » | » | » | » | » | » |

Les propriétés physiques correspondent à la température de 17°.

La densité et l'indice de réfraction diminuent de la marque I à la marque IV, pour de là reprendre une marche ascendante et atteindre un nouveau maximum au numéro X. Une substance déterminée (sesquiterpène) correspond à ce dernier maximum. Le minimum du numéro IV indique probablement la présence d'une certaine quantité de $C^{10}H^{18}O$, car il y a là un ensemble de propriétés physiques qui ne saurait être produit par un mélange des marques extrêmes.

Passons maintenant à l'examen séparé des fractions les plus importantes, et pour plus de simplicité commençons par les dernières.

Marque X. — La composition élémentaire indique un terpène, le point d'ébullition (252 à 257° sous 757^{mm} de pression) nous dit qu'il s'agit d'un sesquiterpène.

La substance distillée dans le vide, à une température de 140 à 145°, possède la densité et la réfringence marquées dans le tableau, son pouvoir réfringent moléculaire vaut 66,66. Ce dernier chiffre, d'accord avec le chiffre d'iode, démontre la présence de deux doubles soudures dans la molécule.

Le pouvoir rotatoire déterminé en solution alcoolique à 2,50/0, et à la température de 17°, a été trouvé $[\alpha]_D = -31^{\circ} 3$. La substance examinée à l'état de pureté et à la température de 20° donne la valeur $[\alpha]_D = -32^{\circ} 2$. Pour la substance rectifiée sous la pression atmosphérique, donc chauffée à une température supérieure à 250°, les données physiques pour la température de 17° sont les suivantes : densité 0,9057; indice $n = 1,50103$; pouvoir réfringent

moléculaire 66,40; pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -1,25$. Le pouvoir rotatoire du sesquiterpène pur tend donc à s'annuler par la surchauffe (tend peut-être même à diminuer déjà par une température de 100 à 150°). C'est là un fait que j'ai prévu dans mon étude sur l'essence d'ylang-ylang. Là nous avons même observé une légère rotation droite pour la substance surchauffée : je ferai observer que le sesquiterpène était moins pur, et renfermait une certaine quantité de matière oxygénée.

Marque IV. — C'est ici que nous trouvons le minimum de densité et d'indice de réfraction. L'analyse organique fournit des chiffres qui cadrent suffisamment bien avec la composition $C^{10}H^{18}O$:

| | Trouvé. | Calculé. |
|--------|---------|----------|
| C..... | 78.10 % | 77.92 % |
| H..... | 11.71 | 11.69 |
| O..... | 10.19 | 10.39 |

L'excédent de carbone trouvé n'a rien qui doive nous surprendre. En effet c'est en cette fraction que nous rencontrons la substance, la moins riche en carbone, et toute impurée par mélange avec l'une ou l'autre des fractions voisines a pour effet de relever la teneur en cet élément.

Les propriétés physiques conduisent au pouvoir réfringent moléculaire 48,81, indiquant deux doubles soudures dans la molécule (si la substance est un alcool). Le chiffre d'iode déterminé d'après Hübl conduit assez nettement à la même conclusion. Somme toute il est probable que nous sommes en présence d'un corps $C^{10}H^{18}O$ semblable ou identique à celui dont nous avons constaté la présence dans l'essence d'ylang. De même que dans l'essence de Cananga nous avons trouvé peu d'acide benzoïque et d'acide acétique (?), de même nous y trouvons une faible proportion de $C^{10}H^{18}O$. Le sesquiterpène joue ici un rôle absolument prépondérant, et constitue probablement les quatre cinquièmes de l'essence.

Les importantes fractions I, II, III, sont caractérisées par les propriétés suivantes : faible teneur en hydrogène, densité et réfringence relativement fortes, faible chiffre d'iode. La conclusion n'est pas douteuse : nous nous trouvons en présence de corps appartenant à la série aromatique. Pour le reste, je ne puis donner que des renseignements provisoires. Je me contenterai de dire que par des fractionnements répétés j'ai tenté d'extraire des fractions I à III ce qu'elles renfermaient de plus volatil. Entre les températures de

166 à 200°, sous la pression atmosphérique, j'ai isolé six nouvelles marques, dont la première bouillant de 166 à 173° a été analysée :

| | |
|--------|---------|
| C..... | 79.15 % |
| H..... | 9.12 |
| O..... | 11.73 |

Par oxydation au moyen de mélange chromique (3 p. de bichromate, 4 d'acide sulfurique, 6 d'eau), les quatre premières marques ont donné un acide organique cristallisant en aiguilles fusibles vers 178° (thermomètre non corrigé). Le produit est assez soluble dans l'eau bouillante, très peu dans l'eau froide. La solution ne bleuit pas par le chlorure ferrique. Le rendement de l'oxydation est assez considérable.

L'oxydation ultérieure des cristaux par le permanganate en solution alcaline (1 gr. de substance, 5,5 de permanganate) détruit probablement une partie de la matière, laissant le reste inattaqué : on retrouve en effet 0^{gr},45 de cristaux aciculaires fusibles à 178°.

L'analyse organique donne des chiffres qui cadrent le mieux avec la formule $C^9H^{10}O^3$. La présence de l'acide anisique, qui semblait résulter du point de fusion et de l'aspect de la matière, me paraît peu probable. J'insiste sur le caractère provisoire de ces indications.

Note complémentaire sur l'essence d'ylang-ylang.

Ayant oxydé par le mélange chromique ce qui me restait des fractions les plus volatiles de cette essence, j'ai vu se produire encore une fois les aiguilles cristallines fusibles à 178°, déjà signalées plus haut. Mais le rendement a été relativement faible.

Je complète mon étude en publiant des données très intéressantes que je dois à l'obligeance de MM. Heine et Co, de Leipzig. Dans le laboratoire scientifique de cette fabrique on a trouvé que l'essence d'ylang renferme deux corps de la formule $C^{10}H^{18}O$:

1° La substance que j'ai dénommée d'après son origine, et qui, de par son odeur et ses propriétés physiques, ne serait autre chose que du *linalool*.

| | POINT D'ÉBULLITION. | DENSITÉ. | ROTATION $[\alpha]_D$. |
|---|---|-----------------------------|---|
| Ylangol (R.) | 103-107° sous 25 ^{mm}
de pression. | 0,896 à 15° | — 20° 7' |
| Linalool (d'Ylang) Heine et C ^{ie} . | 99-101° sous 25 ^{mm} .
196-198° sous 1 atm. | 0,874 à 20° | — 16° 25' |
| Linalool pur | 197-199° sous 1 atm. | 0,878 à 15°
0,8712 à 20° | + 3°
(Schimmel et C ^{ie}).
— 8° 50'
(Semmler). |

Au point de vue du pouvoir rotatoire qui pour l'« ylangol » a été trouvé relativement fort, il convient de faire observer que la véritable rotation du linalool n'est pas définitivement fixée. L'angle (et même le sens) varie suivant l'origine des produits étudiés. Cela provient de ce que le moyen de préparer du linalool absolument pur reste encore à trouver (comparer Semmler, *Berichte*, t. 26, p. 2712);

2° Du *géraniol*. Ce corps peut être extrait à l'état de combinaison chlorocalcique des fractions de l'essence (saponifiée) qui passent sous une pression de 25 millimètres vers 129-138°. Le *géraniol* d'ylang-ylang bout sous la pression atmosphérique à 230-230°,5 et possède la densité 0,885 à 15°. Le *géraniol* pur bout à 229-230° et marque 0,8835 au densimètre. Le pouvoir rotatoire des deux produits est voisin de 0.

Aux principes que j'ai trouvés dans l'essence d'ylang-ylang, il convient donc d'ajouter le *géraniol*. Quant à la nature de l'alcool lévogyre, je pense qu'on peut s'en rapporter à l'appréciation de MM. Heine et C^{ie}. Moi-même j'ai cru pouvoir rapprocher l'ylangol du linalool (ou du licaréol). Si je me suis abstenu d'émettre un avis définitif, c'est que pour élucider la question il faudrait une étude *chimique* approfondie, c'est-à-dire le sacrifice d'une quantité très considérable de matière première.

(Travail fait au laboratoire de l'Université de Bruxelles.)

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Sur l'électrolyse du sulfate de cuivre; A. CHASSY (*C. R.*, t. 119, p. 271). — Si l'on électrolyse du sulfate de cuivre *à chaud*, on obtient, dans un grand nombre de cas, un dépôt rouge violacé remarquable. A 100° par exemple, avec une densité de courant d'environ un centième d'ampère par centimètre carré, une solution saturée de sulfate de cuivre pur donne sur une électrode en platine un beau dépôt, qui, examiné au microscope, présente de magnifiques cristaux d'un rouge vif, dont les formes dérivent du cube et de l'octaèdre.

Le dépôt n'est pas toujours homogène; si l'on abaisse la température de décomposition, on obtient de petites masses cristallines jaune rougeâtre de cuivre, disséminées à travers les cristaux rouges. Plus la température est basse, plus la proportion de cuivre métallique est grande. Ainsi, vers 40°, on obtient seulement quelques cristaux rouges isolés. Une augmentation de la densité du courant ou une diminution de la concentration produisent le même effet qu'un abaissement de la température de l'expérience. Dans tous les cas, pour obtenir les cristaux rouges, il faut une solution presque neutre; l'expérience réussit aussi bien avec un liquide privé d'air par une ébullition prolongée.

En analysant, par la méthode de M. Riche, le dépôt, quand il ne présente au microscope aucune partie de cuivre jaune, on trouve qu'il représente exactement du sous-oxyde rouge de cuivre, de sorte que les cristaux considérés sont des cristaux de cuprite artificielle.

Un autre fait intéressant à noter est la différence entre le poids de ce dépôt et le poids de celui que l'on obtient à l'électrode négative d'un voltamètre à sulfate de cuivre froid, en série avec le voltamètre chaud. Le poids du dépôt dans ce dernier surpasse toujours beaucoup celui qui correspondrait à l'oxydation du cuivre déposé dans la solution froide. Le rapport entre les deux dépôts est égal environ à 1,35 dans de bonnes conditions; or le rapport serait seulement égal à 1,12 si le dépôt du voltamètre chaud ne provenait que de l'oxydation d'une quantité de cuivre déposée égale à celle de l'autre voltamètre. Si, dans la solution à 100°, on

met une plaque en cuivre, de même dimension que la lame de platine sur laquelle se dépose la cuprite, et pendant le même temps, on obtient bien une légère augmentation de poids, correspondant à une faible oxydation, mais cette augmentation est presque négligeable par rapport à la différence de poids des dépôts des deux voltamètres en série.

La diminution de poids de l'électrode positive en cuivre dans la solution chaude est toujours plus petite que l'augmentation de l'autre électrode, par suite de l'oxydation du cuivre. Il en résulte qu'on s'exposerait à des erreurs en déduisant l'intensité d'un courant de mesures faites avec une solution chaude de sulfate de cuivre.

P. A.

Sur quelques combinaisons de l'ammoniaque avec divers sels d'argent; JOANNIS et CROIZIER (*C. R.* 1894, t. 118, p. 1149). — Les auteurs ont modifié comme il suit le procédé ordinaire de préparation des combinaisons de l'ammoniaque gazeuse avec les sels.

On dirige un courant d'ammoniac sec dans un tube contenant un poids connu du sel à étudier préalablement desséché, de façon que la chaleur dégagée par la combinaison n'amène pas la fusion d'une partie du sel; il deviendrait alors très difficile à saturer complètement d'ammoniac. Quand l'arrivée d'une dernière partie de ce gaz n'échauffe plus sensiblement le tube, on le refroidit dans un mélange de glace et de sel marin, tandis qu'on laisse réchauffer à l'air le réservoir d'ammoniaque; ce liquide distille dans le tube, s'y liquéfie et achève la saturation du sel.

On a ainsi obtenu les composés :

| | Sous la pression normale. |
|---|---------------------------|
| AgBr.3AzH ³ qui se dissocie à | 3°,6 |
| AgBr.1,5AzH ³ qui se dissocie à | 34° |
| AgBr.AzH ³ qui se dissocie à | 51°,5 |
| AgI.AzH ³ qui se dissocie à | 3°,5 |
| AgI.0,5AzH ³ qui se dissocie à | 90° |
| AgCyAzH ³ qui se dissocie à | 102° |
| AzO ³ Ag.3AzH ³ qui se dissocie à | 63° |
| AzO ³ Ag.2AzH ³ qui se dissocie vers..... | 170° |
| AzO ³ Ag.AzH ³ | " |

Les auteurs donnent pour chacun de ces corps les coefficients respectifs a , b , c de la formule de A. Dupré

$$\log P = \frac{T}{a} + b \log T + c$$

dans laquelle P est la tension en centimètres de mercure et T la température absolue.

P. A.

Sur les sulfates acides d'aniline, d'ortho- et de paratoluidine ; E. HITZEL (*C. R.*, 1894, t. 118, p. 1335). — On peut préparer facilement ces sulfates acides encore inconnus en superposant une solution saturée à chaud des sulfates neutres à une couche d'acide sulfurique concentré contenue dans un vase large. Dans ces conditions, le sel neutre reste dissous, probablement à la suite de la chaleur dégagée par l'hydratation de l'acide.

On abandonne le tout au refroidissement, qui doit aller au moins à 0°. La cristallisation des sels acides se fera d'autant mieux que le refroidissement aura été plus considérable. La diffusion s'opère peu à peu : elle est généralement achevée au bout d'environ douze à vingt-quatre heures, et la couche supérieure du liquide se remplit de beaux cristaux du sulfate acide.

Lorsqu'on prolonge le contact des cristaux avec le liquide acide, ils se corrodent, puis se dissolvent peu à peu, au fur et à mesure des progrès de la diffusion et des variations de température.

On décante le liquide et on étend les cristaux sur une plaque poreuse qu'on place sous un dessiccateur. Lorsque la majeure partie de l'eau-mère acide qui les imprègne est absorbée, on les exprime entre du papier à filtrer jusqu'à complète dessiccation.

Ces sulfates acides sont inaltérables à l'air sec. Ils sont hygroscopiques : mis en contact avec les dissolvants, ils deviennent opaques et se décomposent ; soumis à l'action d'une température de 100°, ils s'altèrent peu à peu en se colorant.

Le sulfate acide d'aniline $\text{SO}^4\text{H}^2\text{C}^6\text{H}^7\text{Az} \cdot 0,5\text{H}^2\text{O}$ est en lames blanches se colorant légèrement en rose au contact de l'air.

Le sulfate acide d'orthotoluidine $\text{SO}^4\text{H}^2\text{C}^7\text{H}^9\text{Az} \cdot \text{H}^2\text{O}$ est en grandes lames d'apparence rhomboïdale, se coupant sous des angles de 60°.

Le sulfate acide de paratoluidine $\text{SO}^4\text{H}^2\text{C}^7\text{H}^9\text{Az} \cdot \text{H}^2\text{O}$ est en grandes aiguilles se colorant légèrement en rose au contact de l'air. Les petits cristaux imprégnés d'acide sulfurique, projetés sur l'eau, exécutent des mouvements giratoires, comme le camphre.

P. A.

Contribution à l'étude de quelques acides amidés, obtenus par dédoublement des matières protéiques végétales ; E. FLEURENT (*C. R.*, t. 119, p. 231). — Pour faire suite à un mémoire.

dont il a été rendu compte page 187 de ce tome, l'auteur a étudié l'action de la baryte sur les acides aspartique et glutamique.

Après avoir chauffé quarante-huit heures à 200° en tube scellé 5^{sr},206 d'*acide aspartique*, 15 grammes d'hydrate de baryte et 60 centimètres cubes d'eau, il a reconnu que, sur 10,55 d'azote que contiennent 100 parties de cet acide, 7,4 étaient transformées en ammoniacque; il s'était formé une quantité notable d'acides oxalique, acétique et succinique.

En chauffant en autoclave 19^{sr},813 d'*acide aspartique*, en présence de 5 parties de baryte et de 170 centimètres cubes d'eau, il a constaté que la réaction beaucoup plus complète aurait donné les mêmes produits de dédoublement et dans les proportions indiquées par le tableau suivant dont les chiffres sont rapportés à 100 d'*acide aspartique* mis en expérience :

| | |
|--------------------------------------|-------------------|
| Azote transformé en ammoniacque..... | 10.24 (sur 10.52) |
| Acide oxalique..... | 22.65 |
| — acétique..... | 22.90 |
| — succinique..... | 42.22 |

L'ouverture de l'autoclave dans lequel a eu lieu la réaction a été marquée par une détonation, indiquant à l'intérieur de l'appareil une pression assez élevée : cette pression était-elle due à un carbure ou simplement à de l'hydrogène? Il y a là un point qui n'a pas encore été éclairci.

En chauffant à 200° pendant quarante-huit heures 5^{sr},469 d'*acide glutamique* avec 3 parties d'hydrate de baryte et 150 centimètres cubes d'eau, on a pu, sur 9,6 d'azote que contiennent 100 parties d'acide, en transformer 1,6 en ammoniacque, mais sans obtenir d'acides carbonique ou oxalique.

L'auteur termine ainsi :

Les conclusions qu'on peut déjà tirer des réactions précédentes, dont l'étude n'est pas terminée, sont de deux sortes, suivant qu'on les applique à l'étude du dédoublement des matières albuminoïdes végétales ou qu'on les envisage en elles-mêmes.

1° Dans le premier cas, puisqu'on sait que la légumine et l'albumine végétale fournissent une proportion appréciable d'*acide aspartique*, on a maintenant le droit de conclure que, placé dans les mêmes conditions d'expérience, cet acide, et peut-être aussi d'autres analogues, se dédoublent en produisant une certaine quantité d'ammoniacque qui vient s'ajouter à la proportion que l'hydratation des groupements carbanide et oxamide a fournie, en même temps

qu'une quantité correspondante d'acide oxalique, vient achever de rompre l'équilibre qui s'établit dans le cas des matières albuminoïdes animales.

Dans le cas du gluten, l'étude du dédoublement de l'acide glutamique démontre que c'est simplement à l'ammoniaque, que la décomposition ultérieure de cet acide fournit, qu'il faut attribuer les mêmes effets dans le changement du rapport entre l'azote ammoniacal dégagé, et les acides carbonique et oxalique.

2° Envisagées en elles-mêmes, les transformations des acides aspartique et glutamique apparaissent comme un fait nouveau dans l'histoire des composés amido-acides. Jusqu'ici, en effet, il était admis que le groupement AzH^2 qu'ils renferment encore n'est pas transformable en ammoniaque dans des conditions normales de réaction. En présence des faits énoncés plus haut, il est évident que la formule de constitution admise pour l'acide aspartique ne peut plus expliquer le mécanisme du dédoublement observé.

Il est à présumer que les composés rangés jusqu'à ce jour dans la classe des amido-acides se comportent, dans les mêmes conditions de réaction, comme l'acide aspartique. Déjà Erlenmeyer et Sigel ont donné pour le glycocolle une formule de constitution différente de celle encore admise et, en se basant sur diverses réactions connues, M. Joji Sakurai, dans la séance du 19 avril 1894 de la Société de Chimie de Londres, a prétendu que le terme amido-acide doit être rayé de la nomenclature chimique, et les réactions exposées dans le travail actuel semblent confirmer cette manière de voir.

P. A.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 204. — Sur une nouvelle série de sulfophosphures, les thiohypophosphates ; par M. C. FRIEDEL.

Ayant cherché à faire réagir à une température élevée le penta sulfure de phosphore sur le fer, j'ai obtenu un composé gris de fer en lamelles éclatantes, ressemblant au fer oligiste ou au graphite ; j'ai reconnu que c'est un sulfophosphure d'un type nouveau, correspondant, parmi les composés oxygénés du phosphore, aux sels de l'acide hypophosphorique.

Outre le composé ferreux, j'ai préparé ceux d'un certain nombre d'autres métaux. Tous les métaux sur lesquels j'ai opéré m'ont donné des résultats satisfaisants et des composés cristallisés. Je ne doute pas que la série ne puisse s'étendre beaucoup encore. Si je ne l'ai pas complétée jusqu'ici, ce sont plutôt les difficultés et les longueurs des analyses qui m'en ont empêché, que celles de la synthèse pour laquelle un petit nombre d'heures sont suffisantes.

Dans mon premier essai, j'avais enfermé, dans un tube en verre dur scellé à la lampe, du sulfure de phosphore et du fer, et j'avais chauffé le tube, entouré de clinquant, au rouge sombre, sur une grille à analyse. Malgré la précaution que l'on avait prise de chauffer moins fortement les extrémités du tube non soutenues par le clinquant, l'une d'elles avait fini par se soufler. Néanmoins, le tube renfermait encore de belles lamelles de sulfophosphure de fer.

J'ai modifié alors le procédé de protection du tube scellé, et je suis arrivé à chauffer celui-ci jusqu'à la température de ramollissement du verre, sans qu'il éclate ou se soufle et voici comment : le tube en verre de Bohême dur, renfermant le métal et le sulfure de phosphore, ou le soufre et le phosphore rouge dans les proportions voulues, est fermé à la lampe de manière à ne pas dépasser une longueur de 20 à 25 centimètres. Il est introduit dans un tube

de fer comme ceux qui servent à protéger les tubes scellés qu'on chauffe dans les bains d'huile ou dans les blocs Wiesnegg, dans lequel on a disposé une couche de sable fin bien sec. Par dessus le tube de verre, on verse du sable, en le tassant soigneusement, jusqu'à ce que la gaine de fer soit entièrement remplie et l'on bouche la gaine. Si celle-ci est assez longue et a, comme d'ordinaire, 60 centimètres environ, on peut se servir d'un bouchon de liège qui sert à maintenir solidement le sable. Les deux extrémités de la gaine peuvent même être bouchées de la sorte sans inconvénient, pourvu que l'on se contente de chauffer la partie centrale dans laquelle se trouve le tube, et que les bouchons soient assez éloignés des portions chauffées au rouge. On peut, en effet, porter dans ces conditions la partie médiane de la gaine et, par conséquent, le tube intérieur au rouge, sans qu'il y ait rupture. Il faut néanmoins pour cela que la gaine soit d'une solidité suffisante. J'avais essayé, d'abord, d'employer des étuis en laiton, mais ceux-ci ne sont pas assez résistants et chaque fois l'appareil a éclaté. Il en est allé de même quand on a employé des gaines de fer amincies par un long usage. En dehors de ces quelques succès, les opérations ont toujours réussi. Je pense d'ailleurs que cette méthode, permettant de chauffer des tubes clos à une température élevée, pourra rendre des services dans beaucoup d'autres circonstances. Elle est préférable à celle employée par Regnault et par M. Bunsen, qui consistait à entourer les tubes de verre de plâtre gâché soutenu par une sorte d'étui en fer formé de deux moitiés pouvant être réunies. Les tubes, lorsqu'on les retire de la gaine, sont entièrement recouverts de grains de sable qui se sont incrustés dans le verre. A part cela, ils sont intacts, et, dans les expériences que j'ai faites, inattaqués à l'intérieur.

Après avoir employé d'abord le sulfure de phosphore, et avoir eu quelque peine à isoler les produits formés, j'ai trouvé préférable, dans la plupart des cas, pouvant prévoir, par analogie, la composition du sulfophosphure qui devait se former, d'enfermer dans le tube les quantités nécessaires du métal, de soufre et de phosphore rouge, ce dernier soigneusement lavé à l'eau et à l'alcool, puis séché. Dans ces conditions, le plus habituellement, on obtient le sulfophosphure à l'état de pureté et cristallisé.

Il est utile qu'il en soit ainsi, car la purification du produit n'est pas toujours très facile. Celui de fer, qui a été obtenu plusieurs fois mélangé d'un excès de sulfophosphure, peut être purifié par un traitement avec une lessive de soude étendue, qui attaque plus facilement le sulfure de phosphore que le sulfophosphure, ou mieux

encore, en le chauffant jusqu'au rouge dans un tube fermé par un bout. Le sulfure de phosphore distille et se condense sur les parois ; le phosphosulfure de fer résiste à ce traitement, quand il est chauffé, bien entendu, à l'abri de l'air. Chauffé à l'air, il brûle avec une flamme où l'on reconnaît la présence du soufre et du phosphore et en laissant un résidu ferrugineux. A la température ordinaire, il est inaltérable. Il n'en est pas de même de quelques autres thiohypophosphates.

Thiohypophosphate de fer $\text{Ph}^2\text{S}^2\text{Fe}^2$. — Lorsqu'on mélange les proportions convenables de soufre et de phosphore rouge avec un excès de fil d'archal fin, et que l'on chauffe au rouge le tube préparé comme il a été dit plus haut, pendant quelques heures, on le trouve garni d'une matière cristallisée en belles lames hexagonales brillantes d'un gris noir, ressemblant au fer oligiste ou au graphite, flexibles comme ce dernier. Les lames sont brunes par transparence, quand elles sont très minces, et n'agissent pas sur la lumière polarisée parallèle à leur axe.

Elles se séparent facilement du fer en excès.

Elles sont attaquables par l'acide azotique seul, et encore mieux par cet acide avec addition de chlorate de potassium.

L'analyse a donné :

| | |
|--|------------|
| I. Matière | 0,3118 (1) |
| $\text{Ph}^2\text{O}^2\text{Mg}^2$ | 0,1868 |
| II. Matière | 0,3869 |
| $\text{Ph}^2\text{O}^2\text{Mg}^2$ | 0,228 |
| III. Matière | 0,3465 |
| $\text{Ph}^2\text{O}^2\text{Mg}^2$ | 0,2039 |
| SO^2Ba | 1,3397 |
| Fe^2O^3 | 0,1473 |

soit en centièmes :

| | I. | II. | III. | Théorie
pour PhS^2Fe . |
|---------|-------|-------|-------|---|
| Ph..... | 16.71 | 16.44 | 16.41 | 16.94 |
| S..... | " | " | 53.07 | 52.45 |
| Fe..... | " | " | 30.06 | 30.60 |

Thiohypophosphate d'aluminium. — En chauffant dans le tube

(1) Pour l'analyse I, l'attaque a été faite par fusion avec un mélange d'azotate de potassium et de carbonate de sodium ; pour l'analyse II, avec l'acide azotique seul ; pour l'analyse III, avec l'acide azotique et terminée avec addition de chlorate de potassium.

de verre scellé 1^{gr},5 d'aluminium, 5 grammes de soufre et 2 grammes de phosphore rouge bien sec, on a obtenu une matière blanche, un peu brunâtre par places, en lamelles cristallines allongées, transparentes, agissant sur la lumière polarisée et s'éteignant en long. Cette matière se ternit rapidement à l'air et est décomposée par l'eau avec dégagement d'hydrogène sulfuré.

Elle a donné à l'analyse :

| | |
|--------------------------------------|----------------------|
| Matière..... | 0,2019 ^{gr} |
| SO ⁴ Ba..... | 0,9700 |
| Al ² O ³ | 0,0496 |

soit en centièmes :

| | | Théorie
pour (Ph ² S ⁶ Al ³). |
|---------|-------|--|
| Ph..... | " | 21.38 |
| S..... | 65.57 | 66.20 |
| Al..... | 12.99 | 12.42 |

Thiohypophosphate de zinc. — En chauffant de même et en proportions variées le zinc, le phosphore et le soufre, on a obtenu des masses cristallines d'un jaune très pâle, mélangées encore de sulfure de phosphore d'un jaune plus vif. Tout le zinc n'était d'ailleurs pas attaqué. C'est de tous les métaux sur lesquels j'ai opéré celui qui se prête le moins facilement à la transformation en phospho-sulfure et à la préparation du dérivé à l'état de pureté.

Dans une expérience dans laquelle le tube avait fait explosion, on a trouvé des cristaux blancs transparents, brillants, en aiguilles, en croûtes ou en cristaux isolés, sans action sur la lumière polarisée, qui, d'après leur aspect et leurs propriétés n'étaient autre chose que de la blende.

Thiohypophosphate de cuivre Ph²S⁶Cu⁴. — Lorsqu'on chauffe dans le tube du fil de cuivre avec les quantités correspondantes de soufre et de phosphore, on voit que le fil de cuivre est transformé en une matière jaune brun, friable, transparente. Elle est formée de petits cristaux en aiguilles rayonnant de l'axe à la surface et qui agissent fortement sur la lumière polarisée, s'éteignant dans le sens de la longueur. Il n'a pas été possible d'en déterminer la forme cristalline.

Sur les parois du tube, il était resté une très petite quantité d'une matière d'un rouge de réalgar, ayant l'odeur du phosphore et prenant feu à l'air.

L'analyse du composé jaune cristallisé a donné, après attaque à l'acide azotique :

| | |
|--|--------|
| I. Matière..... | 0,2812 |
| SO ⁴ Ba..... | 0,7664 |
| Cu ² S..... | 0,1857 |
| II. Matière..... | 0,3303 |
| Ph ² O ⁷ Mg ² | 0,130 |
| SO ⁴ Ba..... | 0,8990 |
| Cu ² S..... | 0,2177 |

soit en centièmes :

| | I. | II. | Théorie
pour Ph ² S ⁶ Ca ² . |
|---------|-------|-------|--|
| Ph..... | » | 10.99 | 12.22 |
| S..... | 37.44 | 37.37 | 37.85 |
| Cu..... | 52.2 | 52.58 | 49.92 |

Dans d'autres analyses, l'excès de cuivre a été encore plus grand; on a trouvé, par exemple, Ph = 8,94; S = 35,52 et Cu = 55,23. Cet excès peut s'expliquer par la présence d'une certaine quantité de cuivre ou de sulfure de cuivre restée mélangée au produit et n'ayant pu en être séparée ni mécaniquement ni chimiquement.

Les chiffres obtenus sont néanmoins assez approchés pour qu'il ne soit guère possible de douter de la formule qui doit être attribuée au composé. C'est un dérivé cuivreux.

Thiohypophosphate de plomb Ph²S⁶Pb². — En chauffant dans un tube scellé 2 grammes de plomb, 2 grammes de phosphore rouge et 5 grammes de soufre, on obtient une masse cristalline orangée qui attire l'humidité de l'air. Chauffée à l'ébullition avec de l'eau, la masse est attaquée avec dégagement d'hydrogène sulfuré; au bout d'un certain temps, l'attaque cesse et la masse est transformée en une poudre cristalline jaune orangé agissant fortement sur la lumière polarisée et sur laquelle l'eau est sans action. On l'a ainsi débarrassée de l'excès de sulfure de phosphore qui y était mélangé.

La forme cristalline n'a pu être déterminée; mais on a pu mesurer sur les grains cristallins, qui présentent des faces brillantes et multiples, un angle de 76°50' à 77°.

Une deuxième portion, celle qui a servi à l'analyse II et qui n'a pas été traitée par l'eau bouillante, a été obtenue en chauffant ensemble 4^{gr},14 de plomb, 1^{gr},92 de soufre et 0^{gr},62 de phosphore.

L'analyse a donné, après une attaque à l'acide azotique :

| | |
|--|----------------------|
| I. Matière..... | 0,9768 ^{gr} |
| SO ³ Pb..... | 0,3495 |
| SO ³ Ba..... | 1,4787 |
| Ph ² O ⁷ Mg ² | 0,3272 |
| II. Matière..... | 0,468 |
| SO ³ Pb..... | 0,421 |
| SO ³ Ba..... | 0,6444 |
| Ph ² O ⁷ Mg ² | 0,4484 |

soit en centièmes :

| | I. | II. | Théorie
pour PhS ² Pb. |
|---------|-------|-------|--------------------------------------|
| Ph..... | 9.35 | 8.84 | 9.29 |
| S..... | 30.04 | 28.42 | 28.79 |
| Pb..... | 59.35 | 61.37 | 61.90 |
| | 98.74 | 98.63 | |

Thiohypophosphate d'argent Ph²S⁶Ag⁴. — On a chauffé pendant quelques heures 4^{gr},32 d'argent, 1^{gr},92 de soufre et 0^{gr},62 de phosphore.

On a obtenu une masse cristalline jaune de soufre, qui brûle lorsqu'on la chauffe et qui, au rouge, brûle avec une flamme phosphore en laissant une matière brune cassante.

Chauffée dans un tube bouché à l'abri de l'air, elle brunit, profond sans donner un sublimé notable de sulfure de phosphore. Par refroidissement, elle reprend sa couleur jaune, seulement peu salie.

L'analyse a donné :

| | |
|--|----------------------|
| I. Matière..... | 1,1743 ^{gr} |
| Ph ² O ⁷ Mg ² | 0,4123 |
| SO ³ Ba..... | 2,4212 |
| II. Matière (autre préparation)..... | 0,4133 |
| AgCl..... | 0,3463 |

soit en centièmes :

| | I. | II. | Théorie
pour PhS ² Ag ² . |
|---------|-------|-------|--|
| Ph..... | 9.56 | " | 9.03 |
| S..... | 28.37 | " | 27.98 |
| Ag..... | " | 63.05 | 62.97 |

Une préparation faite avec les mêmes quantités de matière, mais chauffée moins longtemps, a donné un produit d'un aspect to

à fait différent. Il était formé d'une masse cristalline noire sur la surface de laquelle s'était solidifiée une substance rouge vitreuse, paraissant être formée d'un sulfure de phosphore très riche en phosphore, et ayant l'odeur de ce dernier corps.

La matière noire, fortement calcinée dans un tube, donnait un sublimé de sulfure de phosphore jaune.

Elle a fourni à l'analyse :

| | |
|--|----------------------|
| Matière..... | 0,4153 ^{gr} |
| Ph ³ O ⁷ Mg ² | 0,146 |
| SO ⁴ Ba..... | 0,9295 |
| AgCl..... | 0,3649 |

soit en centièmes :

| | |
|---------|-------|
| Ph..... | 9.15 |
| S..... | 28.66 |
| Ag..... | 61.68 |
| | <hr/> |
| | 99.49 |

C'était sans doute du thiohypophosphate d'argent, mélangé d'un peu de sulfure de phosphore et coloré par une petite quantité de sulfure d'argent.

Un essai fait avec les mêmes proportions, mais chauffé pendant une nuit entière, a fourni un produit homogène d'un beau jaune de soufre (analyse II).

Enfin, une dernière opération faite avec moitié moins d'argent a donné un produit vitreux formé évidemment d'un mélange de sulfure de phosphore et de thiohypophosphate. Par calcination dans un tube, il a donné un sublimé de sulfure de phosphore et a laissé un résidu cristallin jaune de thiohypophosphate.

Thiohypophosphate de mercure Ph²S⁶Hg². — 6 grammes de mercure, 1 gramme de phosphore, 3 grammes de soufre ayant été chauffés ensemble, dans un tube scellé, ont donné une masse cristalline jaune de soufre; il restait une petite quantité de sulfure de phosphore en gouttes non cristallisées. Les lames cristallines, facilement clivables, agissent fortement sur la lumière polarisée et montrent, en lumière convergente, un système d'anneaux excentré.

L'eau les attaque lentement à l'ébullition avec dégagement d'hydrogène sulfuré. Avec la potasse, l'attaque est plus rapide et il reste un résidu de sulfure de mercure.

On a pu, en opérant avec précaution et en présence d'un excès de sulfure de phosphore, sublimer dans le vide une certaine quantité de la matière. Le sulfure de phosphore se condense plus loin. Lorsqu'on chauffe brusquement, il y a décomposition et formation

de produits noirs. Dans un tube large, la matière s'enflamme d'abord, puis une partie se sublime.

La matière jaune noircit peu à peu à la lumière. Certaines préparations faites avec un léger excès de mercure sont, par places, colorées en orangé, sans doute par suite de la présence d'une petite quantité de cinabre.

L'analyse a donné :

| | |
|--|--------------|
| I. Matière..... | gr
0,3539 |
| Ph ² O ⁷ Mg ² | 0,1144 |
| II. Matière..... | 0,3095 |
| HgS..... | 0,2198 |
| SO ⁴ Ba..... | 0,6563 |
| Ph ² O ⁷ Mg ² | 0,0988 |

soit en centièmes :

| | I. | II. | Théorie
pour PhS ² Hg. |
|---------|------|-------|--------------------------------------|
| Ph..... | 9.01 | 8.83 | 9.48 |
| S..... | " | 29.11 | 29.35 |
| Hg..... | " | 61.22 | 61.16 |
| | | 99.16 | |

Thiohypophosphates d'étain Ph²S⁶Sn² et Ph²S⁶Sn. — On a obtenu deux composés assez différents d'aspect, suivant les proportions d'étain, de soufre et de phosphore qu'on a fait réagir.

En employant 2^{gr},36 d'étain, 1^{gr},92 de soufre et 0^{gr},62 de phosphore, on a retiré des tubes une belle matière cristalline d'un jaune orangé.

L'ébullition avec l'eau l'attaque avec dégagement d'hydrogène sulfuré. Avec la potasse légèrement étendue d'eau, le produit se dissout assez rapidement et complètement. C'est même la meilleure manière de le dissoudre pour le soumettre à l'analyse. L'analyse a présenté d'assez grandes difficultés. On n'est arrivé à des résultats satisfaisants qu'en se servant de la méthode électrolytique après dissolution dans la potasse avec ou sans addition de soufre.

Dans la liqueur privée d'étain, on a dosé le phosphore et le soufre, ce dernier lorsqu'on n'avait pas été obligé d'en ajouter préalablement une certaine quantité.

On a trouvé :

| | |
|--|--------------|
| I. Matière..... | gr
0,2165 |
| Étain..... | 0,1049 |
| Ph ² O ⁷ Mg ² | 0,093 |

| | |
|-------------------------|--------|
| II Matière..... | 0,315 |
| Étain..... | 0,149 |
| III. Matière..... | 0,5287 |
| SO ⁴ Ba..... | 1,4937 |

soit en centièmes :

| | I. | II. | III. | Théorie
pour PhS ² Sn. |
|----------|-------|------|-------|--------------------------------------|
| Ph..... | 12.01 | " | " | 12.65 |
| S..... | " | " | 38.99 | 39.18 |
| Sn | 48.45 | 47.3 | " | 48.16 |

Quand on a employé 1^{er},18 d'étain, 1^{er},92 de soufre et 0^{er},62 de phosphore, on a obtenu une masse cristalline fondue, rayonnée, brun jaunâtre, s'altérant à l'air en devenant opaque et jaune et en dégageant de l'hydrogène sulfuré.

Elle a donné à l'analyse :

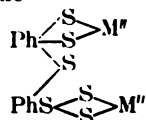
| | |
|--|--------|
| I. Matière..... | 0,1265 |
| Étain..... | 0,040 |
| Ph ³ O ⁷ Mg ² | 0,0762 |
| II. Matière..... | 0,2639 |
| SO ⁴ Ba..... | 0,946 |

soit en centièmes :

| | I. | II. | Théorie
pour (Ph ² S ² Sn). |
|---------|-------|-------|--|
| Ph..... | 16.83 | " | 16.66 |
| S..... | " | 49.21 | 51.61 |
| Sn..... | 31.62 | " | 31.72 |

Ce dernier composé est le dérivé stannique, le précédent étant le dérivé stanneux.

On voit donc que l'on a obtenu ainsi une série de corps bien définis qu'il convient d'envisager comme des thiohypophosphates ayant pour formule générale



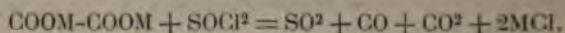
Berzélius a décrit un certain nombre de sulfophosphures obtenus par voie sèche, par l'action des sulfures de phosphore sur les sulfures métalliques ou du soufre sur les phosphures métalliques; mais aucun n'appartient à la série qui vient d'être décrite. Ils correspondent aux types Ph²S²M'', Ph²S³M''², Ph²S⁷M''² (*Pogg. Ann.*, t. 59, p. 467), tandis que la formule générale de celle-ci est Ph²S²M''².

N° 205. — Action du chlorure de thionyle sur les acides oxalique et formique; par M. Ch. MOUREU.

M. Auger a montré dans sa thèse inaugurale (1890) que le chlorure de thionyle SOCl_2 ne réagit sur l'acide oxalique ni à la température ordinaire ni à la température de l'ébullition. J'ai pensé qu'il devrait attaquer les oxalates métalliques, à cause de la grande quantité de chaleur que dégage le chlore en se combinant avec les métaux. L'expérience a vérifié ces prévisions, ainsi que nous allons le voir.

Je me suis adressé de préférence aux oxalates de soude, de plomb, de mercure et d'argent, qui ne renferment pas d'eau d'hydratation et qu'il est facile d'obtenir absolument secs.

La réaction est extrêmement vive avec les oxalates d'argent et de mercure. Pour la modérer, on opère de la façon suivante. Dans une cornue tubulée et adaptée à un réfrigérant à reflux, on introduit 1 molécule d'oxalate finement pulvérisé et délayé dans un grand excès de dissolvant neutre, éther absolu ou benzène. A l'aide d'un tube à brome et en agitant sans cesse, on fait couler goutte à goutte 1 molécule de SOCl_2 . Il se dégage très régulièrement un mélange d'acide sulfureux, d'oxyde de carbone et d'acide carbonique, et tout le chlore est fixé à l'état de chlorure métallique. L'équation de la réaction est la suivante :



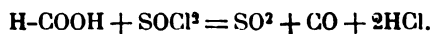
Il a été impossible, même en employant 2 molécules de chlorure de thionyle, de mettre en évidence la production de la moindre trace de chlorure d'oxalyle COCl-COCl , corps découvert il y a quelques années par M. Fauconnier, et qui aurait donné avec l'ammoniaque un précipité blanc d'oxamide facile à caractériser.

La réaction est identique, à l'intensité près, avec les sels de plomb et de sodium. L'oxalate de plomb s'échauffe de lui-même au contact du chlorure de thionyle, et la température s'élève bientôt jusqu'au point d'ébullition de ce dernier. Dans le cas de l'oxalate de soude, l'attaque n'a lieu que si l'on chauffe le mélange vers 80° ; de plus, elle n'est jamais complète.

On voit que l'action du chlorure de thionyle sur les oxalates métalliques est analogue à celle qu'exerce l'acide sulfurique sur l'acide oxalique. Le chlorure de thionyle, en effet, comme l'acide

sulfurique, agit comme déshydratant ; il donne ainsi de l'acide sulfureux et un chlorure, et l'acide oxalique anhydre, corps instable, se décompose aussitôt en un mélange d'acide carbonique et d'oxyde de carbone à volumes égaux.

Une déshydratation tout à fait comparable s'effectue avec l'acide formique. Lorsqu'on met en contact de l'acide formique et du chlorure de thionyle (molécules égales), il y a immédiatement dégagement d'oxyde de carbone, d'acide chlorhydrique et d'acide sulfureux. Lorsque la réaction est complète, comme tous les produits formés sont gazeux, toute trace de liquide a disparu dans le vase où l'on fait l'opération, de sorte que l'équation de la réaction est la suivante :



En résumé, le chlorure de thionyle réagit sur les acides oxalique (oxalates) et formique à la façon de l'acide sulfurique, c'est-à-dire comme déshydratant, en passant lui-même à l'état d'acide sulfureux et d'acide chlorhydrique (ou de chlorure).

**N° 206. — Action du chlorure de thionyle sur les aldoximes.
Formation de nitriles ; par M. Ch. MOUREU.**

Lorsqu'on verse quelques gouttes de chlorure de thionyle sur une aldoxime, on entend un bruit strident tout particulier, en même temps qu'on observe la production de gaz sulfureux et chlorhydrique. L'attaque est moins vive et très régulière, si l'on fait la réaction en présence d'un dissolvant neutre. Dans tous les cas, il y a formation du nitrile correspondant. Voici comment il convient d'opérer.

Dans une solution benzénique d'oxime portée à l'ébullition, on fait couler goutte à goutte la quantité calculée de SOCl_2 dilué dans son poids du même solvant. Lorsqu'il ne se dégage plus de SO_2 et HCl , on sépare par distillation le SOCl_2 et le benzène en excès, et on soumet le résidu à la rectification.

L'aldoxime benzylique $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}=\text{AzOH}$, traitée de la sorte, a donné, avec un rendement de 70 0/0, le nitrile benzoïque bouillant à 189-191°. Ce dernier a été caractérisé par sa transformation en éther benzoïque, bouillant à 210-212°, lequel, saponifié, a donné l'acide benzoïque, fusible à 121°.

L'aldoxime isovalérique $\text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{CH}=\text{AzOH}$ a fourni, avec un rendement de 48 0/0, le nitrile isovalérique $\text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{CAz}$, liquide à odeur

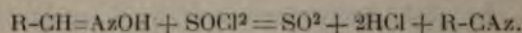
éthérée, distillant à 126-128°. La densité de vapeur, prise à 183° dans la vapeur d'aniline, a donné les chiffres suivants :

| | | |
|----------------|----------|----------|
| Substance..... | 0gr,0622 | |
| <i>t</i> | 20° | |
| <i>h</i> | 17mm | |
| H..... | 760mm | |
| V..... | 17cc,6 | |
| | Trouvé. | Théorie. |
| Densité..... | 3.00 | 2.88 |

L'aldoxime cœnanthylique $C^6H^{13}.CH=AzOH$ a donné, avec un rendement de 62 0/0, le nitrile cœnanthylique, liquide bouillant à 178-180°. La densité de vapeur, prise à 310° dans la vapeur de diphenylamine, a donné les résultats suivants :

| | | |
|----------------|----------|----------|
| Substance..... | 0gr,0588 | |
| <i>t</i> | 22°,5 | |
| H..... | 760mm | |
| <i>h</i> | 20mm | |
| V..... | 14cc | |
| | Trouvé. | Calculé. |
| Densité..... | 3.61 | 3.84 |

On voit, en résumé, que le chlorure de thionyle, en réagissant sur les aldoximes, se comporte comme l'anhydride acétique ; il enlève à ces corps 1 molécule d'eau et fournit les nitriles, d'après l'équation générale :



Cette étude appelle naturellement celle de l'action du chlorure de thionyle sur les acétoximes, qui fera l'objet d'un prochain mémoire.

N° 207. — Mode de formation de la cyanamide ;
par M. Ch. MOUREU.

La formule de l'urée est $CO \begin{smallmatrix} \text{AzH}_2 \\ \text{AzH}_2 \end{smallmatrix}$; celle de la cyanamide est CAz^2H^2 ; les deux corps ne diffèrent entre eux que par les éléments de l'eau. Cette relation n'est autre, au fond, que celle qui lie les amides aux sels ammoniacaux ; seulement, dans le cas actuel,

l'amide étant l'amide cyanique ou cyanamide, le sel ammoniacal correspondant au cyanate d'ammoniaque est remplacé par son isomère, la carbanide ou urée.

De même que la cyanamide a été hydratée et transformée en urée (Cloeze et Canizzaro), de même l'urée doit pouvoir perdre 1 molécule d'eau en donnant la cyanamide.

M. Fenton (*Chem. Soc.*, t. 41, p. 262) en effet, en chauffant l'urée avec du sodium, a obtenu de la cyanamide.

Les travaux récents de M. Michaëlis et mes propres recherches sur le chlorure de thionyle SOCl_2 ont montré que ce corps, dans beaucoup de cas, se conduisait comme un agent de déshydratation, donnant lieu à des réactions très régulières, avec formation de gaz SO_2 et HCl . J'ai eu l'idée d'essayer son action sur l'urée, et, conformément à mes prévisions, j'ai constaté la production de cyanamide.

Lorsqu'on met l'urée en contact avec le chlorure de thionyle, les proportions étant quelconques, le mélange ne tarde pas à s'échauffer fortement, en même temps qu'il se dégage SO_2 et HCl .

La réaction, d'abord très vive, se calme bientôt. Après refroidissement, on verse peu à peu la masse jaunâtre, semi-liquide, dans de l'eau froide tenant en suspension un excès de bicarbonate de soude, afin de décomposer le chlorure de thionyle qui n'a pas réagi. La liqueur filtrée est épuisée à l'éther qui s'empare de la cyanamide, et la solution étherée est distillée au bain-marie. Il est bon, au préalable, pour éviter de chauffer la cyanamide à sec, de verser dans le ballon où l'on fait la distillation une certaine quantité d'eau. La solution aqueuse ainsi obtenue présente les réactions suivantes :

1° Avec l'azotate d'argent ammoniacal, précipité jaune citron, soluble dans l'acide azotique, peu soluble à froid dans l'ammoniaque étendue, soluble dans l'ammoniaque concentrée et bouillante, insensible à l'action de la lumière et détonant sous l'influence de la chaleur ;

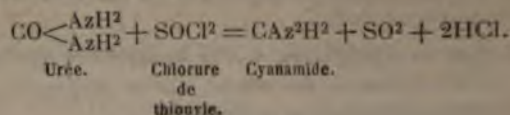
2° Avec l'acétate de plomb ammoniacal, précipité jaunâtre, floconneux, insoluble dans l'ammoniaque, soluble dans l'acide acétique ;

3° Avec le chlorure mercurique et la potasse, précipité blanc ;

4° Avec l'acétate de cuivre, précipité amorphe, brun noirâtre, très soluble dans les acides étendus, même l'acide acétique.

Ce sont là les caractères de la cyanamide, tels qu'ils résultent des travaux de MM. Engel, Drescher et Mulder.

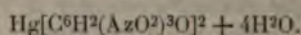
Dès lors, la formation de cyanamide dans la réaction sera exprimée par l'équation suivante :



N° 208. — Recherches sur le picrate mercurique ;
par M. Raoul VARET.

Liebig, en dissolvant de l'oxyde de mercure dans l'acide picrique, obtint des cristaux orangés qu'il dit être le picrate mercurique ; cependant, il ne fit pas connaître la composition exacte de ce composé. J'ai repris l'étude de ce sel, afin de déterminer les principales données thermochimiques qui le concernent.

I. Préparation. — A une solution d'acide picrique (45^{gr},8 d'acide dissous dans 2 litres d'eau) maintenue vers 80°, on ajoute, par très petites quantités, de l'oxyde jaune de mercure récemment précipité et non desséché [21^{gr},6 de HgO pour 45^{gr},8 de C⁶H³(AzO²)³OH]. Au début, l'oxyde de mercure se dissout aisément, mais la dissolution devient plus difficile et il est nécessaire de chauffer plusieurs heures pour achever complètement la saturation de l'acide picrique. La liqueur filtrée et concentrée doucement abandonne par refroidissement de belles aiguilles brillantes, orangées. Séchées entre des doubles de papier, elles répondent à la formule :



Voici l'analyse :

| | 1 ^{re} préparation. | 2 ^e préparation. | Théorie. |
|------------------------|------------------------------|-----------------------------|----------|
| Hg | 26.87 | 27.10 | 27.47 |
| H ² O | " | 9.80 | 9.89 |

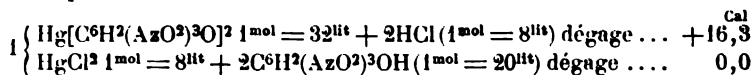
Le dosage du mercure dans le produit séché à 130° donne

| | Trouvé. | Théorie. |
|----------|---------|----------|
| Hg | 30.08 | 30.48 |

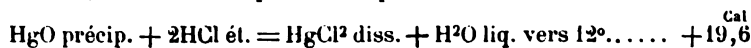
II. Propriétés. — Ce corps est assez soluble dans l'eau, la solution ainsi obtenue peut être portée à l'ébullition, sans qu'il se produise de sel basique, ce qui contraste avec l'acétate de mercure observé par M. Berthelot. Chauffé à 130°, il se déshydrate complètement, en se décomposant légèrement ; on constate, en effet, la volatilisation d'une très petite quantité d'acide picrique.

III. Données thermiques. — J'ai mesuré la chaleur de neutralisation de l'acide picrique par l'oxyde de mercure, par la méthode

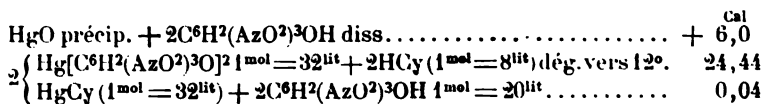
rigoureuse des doubles décompositions réciproques. J'ai employé trois procédés différents :



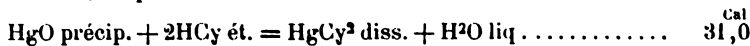
On a, d'ailleurs, d'après les expériences de M. Berthelot :



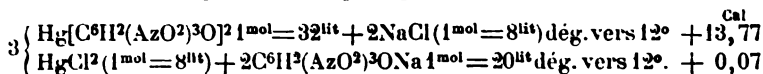
d'où l'on tire :



On a, d'après M. Berthelot :

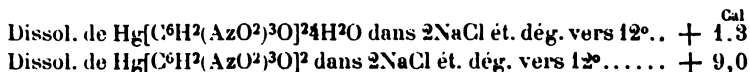


d'où l'on conclut pour l'acide picrique + 6°,4

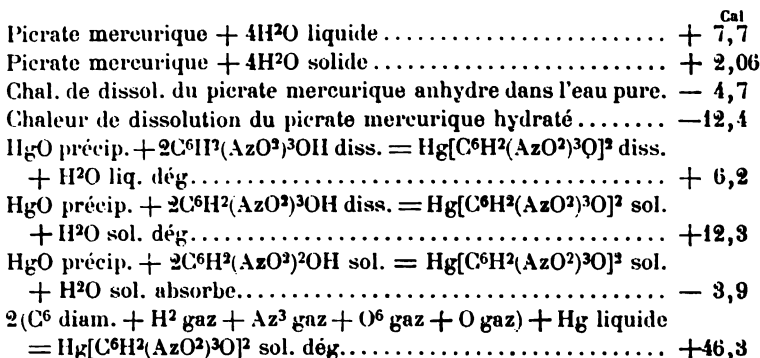


d'où l'on conclut, d'après les chaleurs de formation du chlorure et du picrate de sodium (qui sont égales) et celle du chlorure de mercure 19^{cal},6, la valeur + 6^{cal},3 pour l'acide picrique. La moyenne générale est 6^{cal},2.

IV. — Pour mesurer la chaleur de formation de l'hydrate du picrate de mercure, j'ai dissous le sel anhydre et son hydrate dans une même solution de chlorure de potassium :



De ces nombres on déduit :



en adoptant pour la chaleur d'oxydation du mercure la valeur $22^{\text{cal}},4$ qu'emploie M. Berthelot dans ses calculs. Si l'on adopte au contraire le nombre $20^{\text{cal}},7$ de Nernst, on aura pour la chaleur de formation du picrate de mercure solide à partir des éléments pris dans leur état actuel le nombre $44^{\text{cal}},35$.

Conclusions. — Si nous comparons ces chiffres à ceux qui ont été obtenus par M. Berthelot, pour l'acétate, le chlorure et le cyanure de mercure, autres sels solubles du même métal, nous voyons que le picrate vient se ranger à côté de l'acétate, dont la chaleur de neutralisation par HgO dégage $+6^{\text{cal}},0$.

On remarquera aussi que, tandis que l'acide picrique, opposé à l'acide cyanhydrique vis-à-vis de la potasse, le déplace dans la dissolution même et sans précipitation, avec un dégagement de chaleur de $+10^{\text{cal}},7$ qui répond à la prépondérance thermique du premier acide vis-à-vis de cette base, au contraire, vis-à-vis de l'oxyde de mercure, c'est l'acide cyanhydrique qui déplace complètement l'acide picrique avec mise en liberté de $12^{\text{cal}},2$ par chaque molécule d'acide, ce qui répond à l'inversion thermique des deux acides en présence de l'oxyde de mercure.

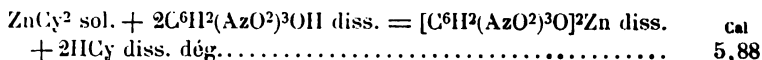
Ces renversements d'affinité sont à rapprocher de ceux que M. Berthelot a fait ressortir pour les acides halogénés ainsi que pour les acides acétique et oxalique, opposés vis-à-vis de l'oxyde de mercure : ils constituent l'une des démonstrations les plus décisives à l'appui du principe du travail maximum.

N° 209. — Action de l'acide picrique et des picrates sur les cyanures métalliques. Les isopurpurates ; par M. Raoul VARET.

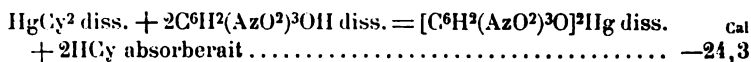
Les résultats obtenus au cours des recherches qui font l'objet du précédent mémoire permettent de vérifier et de compléter une relation que j'avais formulée comme conclusion d'un travail sur la formation des isopurpurates (*Bull. Soc. chim.*) : à savoir que :

Dans l'action de l'acide picrique et des picrates sur les cyanures métalliques, il y a formation d'isopurpurates toutes les fois que l'acide picrique déplace l'acide cyanhydrique du cyanure mis en réaction ; tandis que cette formation n'a pas lieu lorsque c'est l'acide cyanhydrique qui déplace l'acide picrique, ces déplacements inverses étant prévus et calculés d'après les valeurs thermiques de neutralisation.

Ainsi, avec le cyanure de zinc, par exemple, le calcul donne



Le cyanure de zinc engendre en effet des isopurpurates. Il en est de même, comme on voit, du cyanure de potassium, pour lequel la différence thermique calculée est plus considérable encore ; au contraire, avec le cyanure de mercure la réaction



L'expérience montre en effet que, dans ce cas, il n'y a pas réaction, et il ne se forme pas d'isopurpurate.

J'ai vérifié la généralité de la réaction que je viens de signaler, en étudiant d'une façon méthodique l'action de l'acide picrique et celle des picrates, d'une part sur les cyanures de potassium, de sodium, de lithium, de baryum, de strontium, de calcium, de magnésium, de cadmium, de zinc, cyanures qui forment tous des isopurpurates. Au contraire, les cyanures de mercure, de cuivre, d'argent, sont indécomposables par une solution d'acide picrique, même bouillante, et ils ne forment pas d'isopurpurates.

On voit par là, une fois de plus, comment la prévision des réactions industrielles peut se déduire des théories thermochimiques.

**N° 210. — Sur le dosage de la mannite dans les vins ;
par M. J.-A. MULLER.**

Rien n'est plus facile que de déceler la mannite dans un vin qui en contient une proportion notable. Il suffit, en effet, d'évaporer lentement quelques centimètres cubes de ce vin, sur un large verre de montre, pour voir se former des taches, plus ou moins étendues, formées par des cristaux de mannite rayonnant vers un centre.

Mais avec un vin faiblement mannité, l'expérience précédente donne un résultat négatif (1). Pour obtenir des cristaux, il faut, dans ce cas, éliminer d'abord la majeure partie des substances qui accompagnent la mannite dans le résidu sec, et encore n'est-on pas

¹⁾ Avec un vin contenant moins de 1 gramme de mannite par litre, je n'ai obtenu de cristallisation nette par simple évaporation de ce liquide,

²⁾ l'assertion de MM. Gayon et Dubourg (*Annales de l'Institut* 1894).

en adoptant pour la chaleur d'oxydation du mercure la valeur $22^{\text{cal}},4$ qu'emploie M. Berthelot dans ses calculs. Si l'on adopte au contraire le nombre $20^{\text{cal}},7$ de Nernst, on aura pour la chaleur de formation du picrate de mercure solide à partir des éléments pris dans leur état actuel le nombre $44^{\text{cal}},35$.

Conclusions. — Si nous comparons ces chiffres à ceux qui ont été obtenus par M. Berthelot, pour l'acétate, le chlorure et le cyanure de mercure, autres sels solubles du même métal, nous voyons que le picrate vient se ranger à côté de l'acétate, dont la chaleur de neutralisation par HgO dégage $+6^{\text{cal}},0$.

On remarquera aussi que, tandis que l'acide picrique, opposé à l'acide cyanhydrique vis-à-vis de la potasse, le déplace dans la dissolution même et sans précipitation, avec un dégagement de chaleur de $+40^{\text{cal}},7$ qui répond à la prépondérance thermique du premier acide vis-à-vis de cette base, au contraire, vis-à-vis de l'oxyde de mercure, c'est l'acide cyanhydrique qui déplace complètement l'acide picrique avec mise en liberté de $12^{\text{cal}},2$ pour chaque molécule d'acide, ce qui répond à l'inversion thermique des deux acides en présence de l'oxyde de mercure.

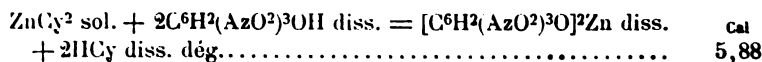
Ces renversements d'affinité sont à rapprocher de ceux que M. Berthelot a fait ressortir pour les acides halogénés ainsi que pour les acides acétique et oxalique, opposés vis-à-vis de l'oxyde de mercure : ils constituent l'une des démonstrations les plus décisives à l'appui du principe du travail maximum.

N° 209. — Action de l'acide picrique et des picrates sur les cyanures métalliques. Les isopurpurates ; par M. Raoul VARET.

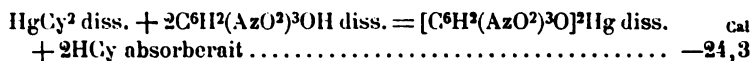
Les résultats obtenus au cours des recherches qui font l'objet du précédent mémoire permettent de vérifier et de compléter une relation que j'avais formulée comme conclusion d'un travail sur la formation des isopurpurates (*Bull. Soc. chim.*) ; à savoir que :

Dans l'action de l'acide picrique et des picrates sur les cyanures métalliques, il y a formation d'isopurpurates toutes les fois que l'acide picrique déplace l'acide cyanhydrique du cyanure mis en réaction ; tandis que cette formation n'a pas lieu lorsque c'est l'acide cyanhydrique qui déplace l'acide picrique, ces déplacements inverses étant prévus et vérifiés d'après les valeurs thermiques de neutralisation.

Ainsi, avec le cyanure de zinc, par exemple, le calcul donne



Le cyanure de zinc engendre en effet des isopurpurates. Il en est de même, comme on voit, du cyanure de potassium, pour lequel la différence thermique calculée est plus considérable encore ; au contraire, avec le cyanure de mercure la réaction



L'expérience montre en effet que, dans ce cas, il n'y a pas réaction, et il ne se forme pas d'isopurpurate.

J'ai vérifié la généralité de la réaction que je viens de signaler, en étudiant d'une façon méthodique l'action de l'acide picrique et celle des picrates, d'une part sur les cyanures de potassium, de sodium, de lithium, de baryum, de strontium, de calcium, de magnésium, de cadmium, de zinc, cyanures qui forment tous des isopurpurates. Au contraire, les cyanures de mercure, de cuivre, d'argent, sont indécomposables par une solution d'acide picrique, même bouillante, et ils ne forment pas d'isopurpurates.

On voit par là, une fois de plus, comment la prévision des réactions industrielles peut se déduire des théories thermochimiques.

N° 210. — Sur le dosage de la mannite dans les vins ; par M. J.-A. MULLER.

Rien n'est plus facile que de déceler la mannite dans un vin qui en contient une proportion notable. Il suffit, en effet, d'évaporer lentement quelques centimètres cubes de ce vin, sur un large verre de montre, pour voir se former des taches, plus ou moins étendues, formées par des cristaux de mannite rayonnant vers un centre.

Mais avec un vin faiblement mannité, l'expérience précédente donne un résultat négatif (1). Pour obtenir des cristaux, il faut, dans ce cas, éliminer d'abord la majeure partie des substances qui accompagnent la mannite dans le résidu sec, et encore n'est-on pas

(1) Avec un vin contenant moins de 1 gramme de mannite par litre, je n'ai jamais obtenu de cristallisation nette par simple évaporation de ce liquide, contrairement à l'assertion de MM. Gayon et Dubourg (*Annales de l'Institut Pasteur*, février 1894).

certain d'atteindre ainsi le but cherché. Il est alors préférable de doser directement la mannite par la méthode optique, en suivant la marche qui sera indiquée plus loin, sans chercher à la caractériser d'abord qualitativement.

Expériences préliminaires. — Dans une précédente communication (*Bull.*, 3^e série, t. 41, p. 333), l'on a vu que la plupart des corps actifs à la lumière polarisée, contenus dans le résidu fixe du vin, ont leur pouvoir rotatoire modifié en présence du borax; il est donc nécessaire d'éliminer ces corps quand il s'agit de doser la mannite par la méthode optique.

Les sucres s'éliminent par fermentation, en employant de la levure de bière pure. Afin de m'assurer que l'extrait aqueux de levure, après traitement par le sous-acétate de plomb en excès, ne contient pas de corps dont l'activité optique est modifiée en présence du borax, j'ai traité par le sous-acétate de plomb l'extrait provenant de 5 grammes de levure pressée « Springer et C^{ie} ». Après élimination du plomb par H²S, le liquide fut concentré à 50 centimètres cubes puis examiné au polarimètre, dans le tube de 500 millimètres : la déviation était égale à 4',7, à gauche; après addition au liquide de 1^{er},4 de borax sec, cette déviation était la même, ou sensiblement, soit — 4',5.

Une fois les sucres fermentescibles éliminés, le vin est évaporé à sec et le résidu est épuisé par l'alcool, pour séparer les gommés et en général tous les corps insolubles dans ce liquide.

La solubilité de la mannite dans l'alcool aqueux diminue rapidement quand le degré alcoolique augmente, tant à froid qu'à chaud.

A une température très voisine de l'ébullition, j'ai trouvé les solubilités suivantes :

| | | | |
|--|-----------------------|----------------------|----------------------|
| Degré alcoolique du liquide..... | 80° | 85° | 90° |
| Poids de mannite dans 100 grammes de solution..... | 11 ^{gr} , 44 | 6 ^{gr} , 25 | 3 ^{gr} , 62 |

A froid, 100 centimètres cubes de solution alcoolique saturée contiennent respectivement les poids suivants de mannite :

| | | | |
|--|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Degré alcoolique du liquide..... | 80° | 85° | 90° |
| Poids de mannite dans 100 centimètres cubes de solution à 17°..... | 0 ^{gr} , 615 | 0 ^{gr} , 351 | 0 ^{gr} , 166 |
| Poids de mannite dans 100 centimètres cubes de solution vers 3°..... | 0 ^{gr} , 556 | 0 ^{gr} , 338 | 0 ^{gr} , 160 |

Un alcool titrant plus de 90° dissout trop peu de mannite pour

être avantageusement employé à l'épuisement du résidu sec. Mais il est utile de se servir d'un alcool dont le titre est voisin de ce degré, surtout à cause de la faible proportion de mannite qui reste en solution dans l'eau-mère, dans ce cas.

Pour doser la mannite dissoute dans cette eau-mère, il faut distiller l'alcool, reprendre le résidu par l'eau, traiter la solution par le sous-acétate de plomb et, après élimination du plomb par l'hydrogène sulfuré, examiner le liquide au polarimètre avant et après addition de borax.

Cependant les déterminations polarimétriques ainsi obtenues doivent être corrigées à cause de la glycérine contenue dans le liquide examiné. En effet, en présence de cet alcool, le pouvoir rotatoire du mélange mannito-boracique est diminué, ainsi qu'on l'a vu dans ma dernière note (p. 334). Pour de faibles quantités de glycérine, — telles que celles contenues normalement dans le vin, la diminution est proportionnelle au poids de mannite dans la solution, pourvu que ce poids soit lui-même faible. Ainsi, en déterminant la rotation de trois mélanges mannito-boraciques contenant chacun un poids fixe d'environ 0^{gr},35 de glycérine dans 50 centimètres cubes, j'ai obtenu les résultats suivants à la température de 16° :

| | | | |
|---|----------------------|----------------------|----------------------|
| Poids de mannite dans 50 centimètres cubes..... | 0 ^{gr} ,506 | 1 ^{gr} ,006 | 2 ^{gr} ,003 |
| Déviation du plan de polarisation, liquide pur..... | 1°41',1 | 3° 0',8 | 4°42',8 |
| Déviation du plan de polarisation, liquide glycérimé..... | 1°35',4 | 2°50',6 | 4°28',5 |
| Différences..... | 5',7 | 10',2 | 14',3 |
| Poids correspondants de mannite | 0 ^{gr} ,030 | 0 ^{gr} ,063 | 0 ^{gr} ,174 |

Donc, avec des solutions mannito-boraciques contenant moins de 1 gramme de mannite dans 50 centimètres cubes, l'addition d'une faible quantité de glycérine donne lieu à une diminution apparente du titre, directement proportionnelle à la richesse de cette solution en mannite.

J'ai fondé sur cette remarque une méthode de dosage de la mannite en présence de la glycérine ou de corps agissant d'une façon analogue. Cette méthode consiste à observer au polarimètre d'abord la solution mannito-boracique telle quelle, puis la même solution additionnée d'un poids connu de mannite pure.

Soient, p_1 le poids de mannite déduit de la première observation

polarimétrique (en se servant, pour cela, du tableau donné dans mon mémoire antérieur, p. 332), p_2 le poids déduit de la seconde, p celui de la mannite pure ajoutée à la solution et x le poids réel de ce sucre qu'elle contenait avant cette addition ; l'on a, d'après les expériences mentionnées plus haut :

$$p_1 = x(1 - k), \quad p_2 = (x + p)(1 - k),$$

d'où :

$$x = \frac{pp_1}{p_2 - p_1},$$

pourvu que $x + p$ ne dépasse pas notablement 1 gramme par 50 centimètres cubes.

Dosage de la mannite dans un vin. — Voici maintenant comment il convient d'opérer pour doser la mannite dans un vin, en se fondant sur les observations précédentes :

200 centimètres cubes de vin sont évaporés partiellement pour en expulser l'alcool, puis, après refroidissement, on ensemence le liquide avec environ 1 gramme de levure de bière pressée, délayée dans de l'eau. Après fermentation complète, le liquide est évaporé à sec au bain-marie, le résidu est transvasé dans un ballon et la capsule rincée avec 20 centimètres cubes d'eau qu'on ajoute au résidu ; le mélange est chauffé de façon à délayer complètement ce dernier, puis on ajoute peu à peu 200 à 210 centimètres cubes d'alcool absolu préalablement chauffé à une température voisine de l'ébullition. Le liquide alcoolique est maintenu une heure à une heure et demie, au réfrigérant ascendant, à une douce ébullition : dans ces conditions, la solution s'éclaircit et les matières insolubles se collent contre les parois du ballon ; on filtre à chaud et lave le résidu avec de l'alcool à 90° bouillant. Après refroidissement complet, on sépare, s'il y a lieu, le précipité cristallin qui s'est formé et on le lave, à la trompe, avec un peu d'alcool absolu, de façon à déplacer simplement l'eau-mère dont il est imprégné. Ce précipité est dissous dans l'eau bouillante et la solution, après décoloration complète par le noir animal, est examinée au polarimètre, avant et après addition de borax.

Quant à l'eau-mère alcoolique, elle est distillée, puis le résidu est dissous dans l'eau ; on additionne la solution d'un léger excès de sous-acétate de plomb, on filtre, traite par H^2S , sépare le sulfure de plomb et concentre le liquide à 50 centimètres cubes environ, puis on le neutralise par la soude. La solution est décolorée aussi exactement que possible par le noir en poudre, puis filtrée dans une fiole de 160 centimètres cubes ; ce volume est complété en

lavant le filtre. On examine alors au polarimètre, dans le tube de 500 millimètres :

1° La solution pure (40^{cc} étendus à 50^{cc});

2° La même solution (40^{cc}) additionnée de 1^{gr},4 de borax sec, ou un poids équivalent de borax cristallisé, puis étendue à 50 centimètres cubes;

3° Enfin 40 centimètres cubes de cette solution additionnés de 5 centimètres cubes d'une liqueur de mannite au dixième, plus 1^{gr},4 de borax, puis diluée à 50 centimètres cubes.

Généralement la rotation de la solution pure est nulle ou très faible, quelques minutes à peine. Quand cette rotation n'est pas nulle, il faut l'ajouter, si elle est négative, ou la retrancher, dans le cas contraire, des déviations observées dans les deux déterminations subséquentes.

Pour vérifier la méthode de dosage qui vient d'être décrite, j'ai analysé des vins mannités artificiellement. Ainsi en ajoutant à 200 centimètres cubes d'un vin, contenant normalement 0^{gr},30 de mannite par litre, 5^{gr},004 de ce sucre, j'ai obtenu à l'analyse les résultats suivants :

1° *Cristaux*. — Les cristaux déposés par refroidissement de la solution alcoolique sont dissous dans l'eau; la solution est décolorée par le noir, filtrée et étendue à 160 centimètres cubes. On en prélève 40 centimètres cubes dans lesquels on dissout à chaud 1^{gr},982 de borax à 29.37 0/0 d'eau; après refroidissement on étend à 50^{cc} et on examine au polarimètre. La solution présente une rotation de 3°20',1 (moyenne de 10 lectures) à la température de 21°, soit 3°18'5 à 16° correspondant à 1^{gr},148 de mannite.

2° *Eau-mère*. — Le résidu de l'eau-mère alcoolique, traité comme il a été dit plus haut, se trouve finalement dissous dans un volume de 160 centimètres cubes. Les trois déterminations polarimétriques donnent :

| | |
|---|---------------|
| Solution pure (40 ^{cc} de solution étendus à 50 ^{cc})..... | 2' |
| Solution pure + borax (40 ^{cc} de solution étendus à 50 ^{cc})... | 24',1 à 16° |
| Solution pure + 0 ^{gr} ,5 de mannite + borax (40 ^{cc} de solution étendus à 50 ^{cc})..... | 1°53',6 à 16° |

Les deux derniers nombres doivent être diminués de 2' qui est la rotation de la solution pure, ce qui donne respectivement 22',1 et 1°51',6 pour la rotation des deux autres solutions; ces nombres correspondent, le premier à 0^{gr},107 et le second à 0^{gr},572 de mannite. La quantité réelle de ce sucre contenu dans 40^{cc} de solution est alors égale, d'après ce qu'on a vu plus haut, à

$$x = \frac{0,5 \times 0,107}{0,572 - 0,107} = 0^{\text{gr}},115$$

On a donc :

| | |
|--|----------------------|
| Mannite contenue dans 50 ^{cc} du vin mannité . . . | 1 ^{er} ,266 |
| Mannite trouvée : 1 ^{er} ,148 + 0 ^{er} ,115. | 1,263 |

C'est-à-dire 99.8 au lieu de 100.

Dans une autre expérience, où j'avais ajouté 6^{er},780 de mannite à 200 centimètres cubes du même vin, j'en ai trouvé 1^{er},731 dans 50 centimètres cubes, au lieu de 1^{er},710; soit 101,2 au lieu de 100.

Il importe, dans toutes les déterminations polarimétriques, de n'employer que des liquides sensiblement incolores (une très légère teinte jaune clair ne gêne pas), mais surtout limpides : une trace de noir animal en suspension dans une solution, suffit pour empêcher les observations d'être précises. Avec des solutions incolores et limpides, et un bon éclairage, l'erreur qu'on peut commettre dans les différentes observations ne doit pas dépasser 2'.

Quand on vient de décolorer une liqueur par le noir, il faut généralement la filtrer dix à quinze fois de suite pour l'avoir limpide; ces filtrations se font sur un bon papier à filtration rapide, tel que celui de Schleicher et Schüll. Une addition de quelques gouttes de chloroforme au liquide, en hâte l'éclaircissement.

Simplifications de la méthode précédente. — On vient de voir que pour doser la mannite dans le résidu contenant aussi la glycérine, il faut multiplier le poids de cette mannite (déduit de la déviation polarimétrique observée), par un certain coefficient

$$C = \frac{p}{p_2 - p_1}.$$

Dans la première des expériences de contrôle rapportée plus haut, ce coefficient était égal à 1,075. Or, ce nombre varie peu, même avec des vins de provenances assez différentes. Ainsi, en analysant huit échantillons de vins de différentes régions viticoles du département d'Alger, j'ai trouvé, pour les valeurs de C, les nombres suivants, en opérant sur 50 centimètres cubes de vin :

| | Valeur de C. |
|------------------|--------------|
| I. | 1.075 |
| II. | 1.071 |
| III. | 1.071 |
| IV. | 1.034 |
| V. | 1.064 |
| VI. | 1.030 |
| VII. | 1.077 |
| VIII. | 1.042 |
| Moyenne. | 1.058 |

Si donc, dans le résidu renfermant la glycérine, le poids de mannite, déduit de la déviation polarimétrique, est faible, l'on pourra simplement multiplier ce poids par 1,06, pour avoir la valeur de x .

Avec un vin fortement mannité, et si l'on peut se contenter d'un résultat approximatif, le dosage de la mannite est même susceptible d'être simplifié davantage. Dans ce cas, en effet, la solution alcoolique laisse déposer un abondant précipité de mannite par refroidissement, et les cristaux, lavés comme il a été dit, puis dissous dans l'eau, donnent une solution qui, après décoloration par le noir, laisse par évaporation et dessiccation du résidu à 115° de la mannite sensiblement pure (97 à 99 0/0). D'un autre côté, si l'on a soin d'attendre un jour environ avant de séparer les cristaux de mannite de leur eau-mère et d'agiter fréquemment le mélange pendant ce temps, la solution alcoolique froide peut être considérée comme simplement saturée de mannite, sans sursaturation.

Quand le volume de cette solution est égal à 250 ou 300 centimètres cubes, les corps, autres que la mannite, qui s'y trouvent dissous ont assez peu d'action sur la solubilité de ce sucre, à froid, pour qu'on puisse négliger leur influence. En effet, dans la première des expériences de contrôle rapportée plus haut, j'avais 315 centimètres cubes d'eau-mère à la température de 21° contenant, à 15°, 90,9 0/0 d'alcool. Ces 315 centimètres cubes renfermaient $4 \times 0^{\text{sr}},115 = 0^{\text{sr}},460$ de mannite, soit $0^{\text{sr}},146$ par 100 centimètres cubes. Or, en construisant une courbe de solubilité de la mannite dans l'alcool à différents degrés, de 80 à 100°, l'on trouve les résultats suivants, aux environs de 90 0/0 et à la température de 17° :

| Alcool 0/0
en volume. | Quantité de mannite
en solution
dans 100 centimètres cubes
de liquide à 17° |
|--------------------------|--|
| 88..... | 0,229 |
| 89..... | 0,196 |
| 90..... | 0,166 |
| 91..... | 0,139 |
| 92..... | 0,115 |

L'augmentation de la solubilité est d'à peu près $0^{\text{m}},6$ pour une élévation de température de 1°, aux environs de 17°, d'après ce qu'on a vu au commencement de ce travail (expériences préliminaires). Il en résulte que 100 centimètres cubes d'alcool à 90,9 0/0 dissolvent, à 21°, $0^{\text{sr}},144$ de mannite : ce poids se confond sensiblement avec le nombre $0^{\text{sr}},146$ trouvé plus haut pour la solubilité de ce sucre dans l'eau-mère alcoolique.

Donc, pour déterminer d'une façon approximative la teneur en mannite d'un vin très mannité, il suffira, après épuisement du résidu sec du vin par l'alcool à 90°, de séparer de leur eau-mère alcoolique les cristaux de mannite déposés par refroidissement, de les dissoudre dans l'eau et d'évaporer la solution, après l'avoir décolorée par le noir, puis de peser le résidu séché à 110°.

Au poids trouvé, l'on ajoutera le poids de mannite restée en solution dans l'eau-mère alcoolique, poids qu'on calculera à l'aide du petit tableau de solubilité donné plus haut, le volume de l'eau-mère et son degré alcoolique étant supposés connus.

Le degré alcoolique de cette eau-mère se déterminera d'ailleurs facilement en en distillant complètement un volume connu et prenant le degré alcoolique du liquide distillé, préalablement ramené au volume et à la température de l'eau-mère soumise à la distillation.

Mais il faut bien se garder d'employer cette méthode simplifiée pour des vins faiblement mannités, car, dans ce cas, les solutions alcooliques sont généralement sursaturées et elles peuvent ne pas toujours revenir à leur degré normal de saturation, même après plusieurs jours, malgré une addition d'une petite quantité de mannite cristallisée dans l'alcool, et des agitations fréquentes, ainsi que je m'en suis assuré.

N° 244. — Sur la synthèse des composés aromatiques sélénisés;
par **M. C. CHABRIÉ.**

Dans une publication récente (1), MM. Kraft et Vorster ont attaqué les résultats obtenus autrefois par moi dans un travail sur la synthèse des composés aromatiques sélénisés (2). Je vais essayer de répondre à leurs critiques.

I. — D'après mes contradicteurs, le sélénure de phényle, obtenu très pur par leur méthode, bout à 157° sous une pression de 16^{mm},5 et à 227° sous 126 millimètres.

J'ai indiqué la température d'ébullition de ce composé, obtenu par moi par la méthode de synthèse au chlorure d'aluminium, comme étant de 227° sous une pression de quelques millimètres. Je ferai d'abord remarquer que par quelques millimètres, j'entendais 50 à 60 millimètres, ce dont on ne peut douter en lisant mon travail, puisque j'ai dit que le sélénure de phényle, que je décris

(1) *D. ch. G.*, t. 27, p. 1671 et suiv.

(2) Thèse pour le doctorat ès-sciences, Paris, 1889. Carré, éditeur.

comme une huile jaune, bout à 220-230° sous 50 à 60 millimètres avant d'être purifié et de donner le point d'ébullition de 227°.

Mais tout en reconnaissant que, même sous cette pression, j'ai donné un nombre trop élevé comme point d'ébullition à ce composé, je crois que celui indiqué par MM. Kraft et Vorster est sensiblement trop bas. Voici, en effet, les points d'ébullition que je viens d'obtenir en rectifiant mon produit jusqu'à obtenir des chiffres très satisfaisants à l'analyse (1) :

| Température d'ébullition. | Pression correspondante. |
|---------------------------|--------------------------|
| 227° | 100 ^{mm} |
| 221 | 75 |
| 208 | 48 |
| 203 | 40 |
| 197 | 30 |
| 181 | 12 |
| 179 | 10 |

D'après ces résultats, il ressort que j'aurais dû indiquer un point voisin de 213°-214° sous pression de 60 millimètres ; mais il ressort aussi que sous la pression de 16^{mm},5, je donnerais comme nombre 186-187°, alors que MM. Kraft et Vorster indiquent le nombre très différent de 157°.

Comme mes analyses montrent que mon produit est dans un état de pureté satisfaisant, je me demande si MM. Kraft et Vorster sont bien certains qu'aucune impureté ne soit venue souiller leur séléniure de phényle et en abaisser le point d'ébullition. Il est possible cependant qu'ayant employé une méthode qui, disent-ils, donne des rendements excellents, ils aient été capables d'obtenir un produit plus pur que moi, qui ai dû travailler sur quelques grammes. Pourtant je suis porté à croire que ma préparation n'était pas si mauvaise que ces messieurs le supposent.

II. — Le produit décrit par moi comme sélénhydration de phényle ne serait, d'après mes contradicteurs, qu'un mélange de diséléniure de diphenyle, de séléniure de phényle et de sélénium.

(1) J'ai trouvé :

| | |
|---------|-------|
| C..... | 61.40 |
| H..... | 4.50 |
| Se..... | 33.40 |

et la théorie exige :

| | |
|---------|-------|
| C..... | 61.77 |
| H..... | 4.29 |
| Se..... | 33.97 |

Je puis affirmer qu'il ne contient pas de sélénium, puisqu'il est soluble dans l'alcool sans résidu et qu'il ne contient pas de quantités appréciables de séléniure de phényle, parce que ce dernier composé, contenant 15,91 0/0 de carbone de plus que le sélénhydrate de phényle, m'aurait empêché de trouver des nombres satisfaisants lorsque j'ai fait la combustion du sélénhydrate (46,29 et 46,31 0/0, lorsque la théorie exige 45,86).

Il faudrait donc admettre, pour que le fond de la critique de MM. Kraft et Vorster demeure exact, que j'aie décrit comme séléno-phénol (C^6H^5SeH) ce qui serait $(C^6H^5)_2Se^2$. Il est évident que, dans ce cas, l'analyse élémentaire ne peut trancher la question. Lorsque j'ai obtenu ce composé, j'ai hésité à le considérer comme séléno-phénol, comme diséléniure de diphényle ou comme diséléniure de diphénylène. On pouvait, en effet, supposer l'existence de ce dernier, puisque MM. Friedel et Crafts ont obtenu le composé correspondant du soufre en se servant du chlorure de soufre, du benzène et du chlorure d'aluminium.

Je me suis décidé à décrire ce produit comme séléno-phénol parce qu'il se combine à froid avec les sels de mercure en donnant un composé blanc à la façon des mercaptans. Pour que cette propriété ne paraisse pas démonstrative à mes contradicteurs, il faudrait qu'ils puissent montrer que le diséléniure de diphényle préparé par eux donne cette même réaction avec les sels de mercure, ce qu'ils n'ont pas fait. Alors je serais tout à fait convaincu que, sur ce point, ils ont raison.

III. — MM. Kraft et Vorster disent que la sélénine (diphényloxysélénide) est un corps fondant à 114° et ne pouvant distiller à 230° sans se décomposer en séléniure de phényle $(C^6H^5)_2Se$. J'ai obtenu ce corps par l'action de $SeOCl_2$ sur le benzène en présence du chlorure d'aluminium, et je l'ai décrit comme un liquide bouillant à 230° sous une pression de 65 millimètres.

Je ne sais pas si une trace de séléniure de phényle mêlée au composé cristallin obtenu par MM. Kraft et Vorster suffit à lui donner l'apparence huileuse, et si le produit décrit par moi est le même que le leur souillé de séléniure; mais je crois pouvoir maintenir que j'ai bien obtenu la sélénine $SeO(C^6H^5)_2$, en m'appuyant sur les considérations suivantes :

1° L'analyse a donné des nombres correspondant à la sélénine, et ces nombres diffèrent, pour le carbone, de 4,03 0/0 de ceux obtenus pour le séléniure;

2° Le brome donne un bibromure cristallisé, différant par sa forme, son point de fusion (120° au lieu de 112°) et les chiffres de

son analyse de celui obtenu par la même réaction avec le séléniure de phényle ;

3° Enfin, dans la réaction que donne, selon moi, la sélénine, j'obtiens un composé bien cristallisé, fusible à 94°, correspondant à la formule $\text{SeO} \cdot \text{C}^6\text{H}_5 \cdot \text{C}^6\text{H}_4\text{Cl}$, que je n'obtenais pas dans la réaction relative au séléniure.

Tout ce que je puis donc accorder à MM. Kraft et Vorster, c'est que, vu les rendements beaucoup plus avantageux de leur méthode, ils aient obtenu des corps plus purs que les miens, en réservant toutefois la question du composé cristallin fusible à 60° que j'ai décrit comme séléno-phénol en me fondant sur la propriété classique des mercaptans.

Il paraît donc que la méthode employée par MM. Kraft et Vorster constitue un progrès sensible dans l'histoire de la synthèse des composés organiques séléniés, et je ne suis pas étonné que des chimistes habiles aient pu trouver, quelques années après ma publication, un moyen d'obtenir les mêmes composés et d'autres analogues dans les mêmes conditions.

Je me permettrai seulement de relever dans leur argumentation une contradiction singulière. Ces messieurs m'accusent d'avoir manqué « d'exercice dans l'observation », et, quelques lignes plus loin, avancent que la méthode au chlorure d'aluminium que j'ai employée présentait des difficultés telles dans ce cas qu'ils ont dû l'abandonner ; il me semble qu'il ne fallait pas alors manquer « d'exercice dans l'observation » pour réussir, en s'en servant, à obtenir quelques composés nouveaux donnant des dérivés bien cristallisés.

CHIMIE INDUSTRIELLE.

N° 242. — Sur le dosage du phosphore dans les produits de la métallurgie du fer ; par M. P. BÉNAZET.

Le dosage du phosphore est un des plus délicats de l'analyse du fer, eu égard aux quantités minimes que l'on a à rechercher, et si la plupart des chimistes sont d'accord sur le principe, il arrive qu'on relègue quelquefois au second plan les questions de détail ; mais alors il n'est pas rare d'obtenir dans divers laboratoires faisant une analyse contradictoire des chiffres très différents.

Cette note ne renferme rien de neuf; elle résume les procédés employés dans toutes les usines de la Loire. Les résultats obtenus approchent de la vérité autant que faire se peut, ou plutôt sont absolument comparables, ce qui est déjà un bien grand point lorsqu'il s'agit d'analyses contradictoires.

Pratique de l'analyse. — On attaque au maximum 1 gramme de matière (ou moins si le produit à analyser contient beaucoup de phosphore) par de l'acide azotique à 1,2 de densité; on ajoute 1 ou 2 gouttes d'HCl pour assurer l'attaque complète, puis on évapore à sec (l'attaque se fait dans une petite capsule de 70 millim. recouverte d'un entonnoir) Cette évaporation à sec a pour but : l'oxydation du phosphore et la séparation de la silice.

Le résidu de l'évaporation à sec est repris par 5 à 6 centimètres cubes HCl; chauffer légèrement jusqu'à ce que tout se dissolve, puis évaporer tout doucement de façon à amener le chlorure ferrique à un état tel qu'il ne contienne presque plus d'acide chlorhydrique, tout en étant complètement soluble soit dans l'eau, soit dans l'acide azotique (éviter soigneusement, bien entendu, les croûtes d'oxyde de fer qui nécessiteraient une deuxième reprise par HCl).

Ajouter 30 à 40 centimètres cubes acide azotique, concentrer jusqu'à 10 ou 15 centimètres cubes, étendre avec 10 centimètres cubes d'eau et filtrer sur un tout petit filtre pour séparer la silice; laver le filtre avec le moins d'eau chaude possible.

La liqueur filtrée est de nouveau concentrée jusqu'à 4 ou 5 centimètres cubes, puis versée dans 50 centimètres cubes liqueur molybdique à la température de 45° C; agiter pour opérer le mélange et porter au bain-marie à 45° C.

Le précipité de phosphomolybdate d'ammoniaque se forme immédiatement; il est très grenu et d'une densité telle qu'au bout de quelques minutes à peine, le haut du liquide devient limpide par suite du dépôt du précipité. Après une heure ou tout au plus une heure et demie, tout le phosphomolybdate est déposé, et le liquide molybdique d'une limpidité parfaite.

Si le produit à analyser contient peu d'arsenic (jusqu'à 0,1 0/0), il est tout à fait inutile de s'en occuper, l'arsénio-molybdate d'ammoniaque ne se formant qu'à une température beaucoup plus élevée. Mais si, par suite d'une forte teneur en arsenic, on avait à craindre une précipitation partielle par entraînement, augmenter la quantité d'HCl à la reprise après l'évaporation à sec, ajouter une solution de 1 à 2 grammes sulfite de soude bien exempt de phosphore, puis concentrer. As est volatilisé à l'état de chlorure

arsénieux ; ajouter de l'acide azotique et continuer comme il est dit plus haut.

On ne saurait trop insister sur la nécessité absolue des évaporations successives dont il est question avant la précipitation par la liqueur molybdique ; elles ont pour but unique l'élimination pour ainsi dire complète de l'acide chlorhydrique, dont l'emploi est indispensable à la dissolution de l'oxyde ferrique après l'évaporation à sec, mais dont la présence est un obstacle à la formation prompte du phosphomolybdate. D'ailleurs Eggertz, dans un mémoire relativement récent, a condamné et l'emploi de l'eau régale pour l'attaque, et la précipitation au sein d'une liqueur contenant même des quantités minimales d'acide chlorhydrique.

Nous n'avons envisagé jusqu'ici que les produits attaquables par l'acide azotique ; pour les minerais, laitiers, scories ou autres, attaquables par HCl et dans lesquels le phosphore est à l'état d'acide phosphorique, traiter d'abord par HCl ; après dissolution, ajouter AzO^3H , évaporer à sec et continuer comme plus haut.

Pour les produits inattaquables par voie humide, fondre au creuset de platine avec les carbonates alcalins en faisant intervenir soit l'azotate, soit le chlorate de potasse. Traiter par l'eau bouillante, tout PO^3H se dissout ; rendre acide, évaporer à sec et continuer comme plus haut.

Dans ce cas, la grande quantité de sels alcalins peut gêner le dosage ; il est préférable d'ajouter au liquide phosphorique une solution azotique de 1 gramme de fer aussi pur que possible et dont on connaît d'ailleurs la teneur en phosphore. Sursaturer par l'ammoniaque ; tout Ph est précipité à l'état de phosphate ferrique. Filtrer, laver à l'eau chaude, dissoudre sur le filtre par un peu d'HCl et continuer comme il vient d'être dit pour les minerais attaquables par l'acide chlorhydrique.

De la quantité de phosphore trouvée, il faut évidemment déduire celle qui a été introduite avec la solution ferrique.

Préparation de la liqueur molybdique. — Traiter 100 grammes molybdate d'ammoniaque aussi pur que possible par AzO^3H à 36°B ., évaporer à sec. Dissoudre le résidu de l'évaporation dans 800 centimètres cubes AzO^3 à 22°B ., verser ensuite dans 2,000 centimètres cubes acide azotique à 24°B . en évitant l'échauffement.

Chauffer à $55\text{--}60^\circ \text{C}$. et maintenir cette température pendant plusieurs jours (dans une étuve destinée à cet usage) et laisser refroidir complètement.

Il ne se dépose plus d'acide molybdique par la suite, si l'on ne chauffe pas à une température supérieure à 55-60° C.

Détermination de la quantité de phosphore. — La dissolution du phosphomolybdate d'ammoniaque et la reprécipitation à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien est à condamner, la quantité de phosphore à déterminer étant généralement trop minime.

Nous envisagerons successivement :

1° La pesée directe du phosphomolybdate d'ammoniaque sur double filtre taré ;

2° La calcination à une température de 400-500° C. et la pesée du phosphomolybdate d'oxyde de molybdène ;

3° La détermination colorimétrique par dissolution du phosphomolybdate dans le chlorure stanneux ;

4° La détermination volumétrique par réduction de MoO_3 par Zn en solution sulfurique bouillante, et réoxydation par le permanganate de potassium.

1° *Pesée directe du phosphomolybdate.* — Filtrer le précipité obtenu plus haut sur un petit double filtre (8^{cm} diamètre au maximum) taré après l'avoir préalablement séché à 100°, laver à l'eau froide et acidulée au 1/100^e par de l'acide azotique, sécher à 100°, et lorsque la pointe du filtre commence à bleuir, peser le phosphomolybdate d'ammoniaque contenant 1,63 0/0 de phosphore.

(La dessiccation demande un minimum de deux heures ; on peut gagner beaucoup de temps en terminant le lavage par un mélange d'alcool et d'éther ; après dix à quinze minutes, les filtres sont secs et prêts à peser).

On obtient ainsi d'excellents résultats ; un inconvénient sérieux est la pesée du double filtre, opération délicate et surtout ennuyeuse si, comme cela arrive généralement dans les laboratoires métallurgiques, on conduit de front une quantité considérable de dosages. Aussi préférons-nous employer une des méthodes suivantes.

2° *Calcination à une température d'environ 400-500° et pesée du phosphomolybdate d'oxyde de molybdène obtenu* (CLASSEN, 3^e édit. française, par le D^r L. GAUTIER, 1888, p. 516). — Le phosphomolybdate d'ammoniaque est filtré sur un tout petit filtre simple (8^{cm} diamètre maximum), lavé comme plus haut, placé dans une capsule de biscuit ou de platine et porté sur le devant du moufle. On le laisse d'abord sécher tout doucement, puis on incinère le filtre complètement en ayant soin de ne pas trop dépasser la température nécessaire à cette incinération, sans quoi le phosphomolybdate fondrait et s'attacherait à la capsule, d'où il serait très

difficile ou plutôt impossible de le détacher; il se dégage de l'ammoniaque et de l'eau, l'acide molybdique est partiellement réduit, et suivant C. Meinecke, auquel Classen attribue cette façon de procéder, il reste comme résidu du phosphomolybdate d'oxyde de molybdène, répondant à la formule approximative $(4\text{Mo}^6\text{O}^{17})\text{P}^3\text{O}^5$, correspondant à 1,755 0/0 Ph et 4,018 0/0 P^3O^5 ; ses expériences directes lui ont fourni une moyenne de $\text{Ph} = 1,764$ 0/0 et 4,042 P^3O^5 .

En dissolvant le phosphomolybdate sur le filtre par un peu d'ammoniaque, évaporant dans une petite capsule de platine, calcinant à 400-500° et ensuite pesant le phosphomolybdate d'oxyde de molybdène, nous avons obtenu un coefficient se rapprochant autant que possible de celui trouvé par Meinecke; mais comme dans la pratique nous calcinons le filtre en même temps que le phosphomolybdate, celui-ci est plus réduit que ne l'indique la formule. Une moyenne de 200 à 300 essais nous a fourni une teneur en phosphore variant de 1,78, pour les teneurs élevées, à 1,81, lorsque la quantité de phosphore est très faible. Cet écart est insignifiant, et nous avons adopté le coefficient de 1,8 0/0.

C'est M. de Nolly, ingénieur chimiste aux Aciéries de la marine, qui, le premier dans la Loire, a essayé la calcination du phosphomolybdate, et ce n'est qu'après de nombreuses expériences contradictoires que nous l'avons adoptée, et, sous tous les rapports, elle nous donne satisfaction bien plus que la pesée directe du phosphomolybdate d'ammoniaque sur double filtre taré.

Nota. — Dans le cas de teneurs en phosphore un peu élevées, il est indispensable d'écraser le résidu phosphomolybdique avec un fil de platine, pour faciliter et être certain de l'expulsion complète et rapide de l'eau et de l'ammoniaque.

5° *Détermination colorimétrique par dissolution du phosphomolybdate dans le chlorure stanneux.* — Le phosphore est séparé comme de coutume à l'état de phosphomolybdate d'ammoniaque que l'on filtre à la trompe sur de l'amianté calciné (éviter de filtrer sur du papier qui retient trop énergiquement la matière colorante). Après un faible lavage à l'eau pure, dissoudre le précipité sur le tampon d'amianté par la solution suivante :

| | |
|--|------------------|
| Chlorure stanneux..... | 12 ^{gr} |
| Acide chlorhydrique (parfaire à 1 litre avec de l'eau pure)... | 80 ^{cc} |

On obtient ainsi une liqueur d'un beau bleu très intense.

Type. — Précipiter par la liqueur molybdique *n* centimètres cubes d'une solution aqueuse de phosphate de soude ou d'ammoniaque rigoureusement titrée ($0^{\text{me}}, 1 \text{ P}$ par 2 ou 3^{cc}), traiter le phosphomolybdate obtenu, comme plus haut, et étendre avec la liqueur stanneuse à 10 centimètres cubes au moins par $1/100,000^{\circ} \text{ Ph}$.

Amener la liqueur à essayer à la même teinte que la solution type, en étendant aussi avec la liqueur stanneuse ; le rapport des volumes donne la teneur en phosphore.

Nous nous servons, pour l'appréciation de l'intensité de la coloration bleue, d'une boîte en bois (a) noircie à l'intérieur et dont la face 1.2.3.4 est fermée par un diaphragme en papier ou en verre dépoli ; le mesurage se fait dans des tubes gradués d'une contenance de 250 centimètres cubes et bouchés à l'émeri pour pouvoir commodément opérer le mélange.

Nous refaisons un ou plutôt deux types à chaque série d'opérations, la coloration ne tardant pas à faiblir légèrement, puis, au bout de quelques jours, à disparaître presque complètement.

Cette méthode, d'une très grande simplicité et d'un usage très commode, n'est réellement pratique que pour les faibles teneurs, à cause de l'intensité de la coloration obtenue. Aussi ne l'employons-nous jamais pour des teneurs supérieures à 0,025 0/0 ; au-dessus, elle perd toute sa sensibilité.

Elle convient très bien pour suivre une fabrication de produits déphosphorés : fontes obtenues par le procédé Rollet ; aciers sur sole basique, etc., etc.

Un des principaux avantages du procédé au chlorure d'étain, c'est que si, par hasard, il s'était précipité en même temps que le phosphomolybdate un peu d'acide molybdique, le résultat final ne serait pas faussé pour cela ; on n'obtient avec l'acide molybdique qu'une teinte jaune insignifiante.

Dans ce cas, seul l'acide phosphomolybdique produit par sa dissolution dans le chlorure stanneux la belle couleur bleue de molybdate d'acide molybdique Mo^2O^3 (*Dictionnaire de chimie de Ad. Wurtz*, p. 441), qui sert de base au procédé qui vient d'être décrit.

Le dosage du phosphore par le chlorure d'étain est dû à M. Osmond (*Bull. Soc. chim.*, t. 47, n^o, 10, mai 1887, p. 745).

4^e Procédé volumétrique. Réduction de MoO_3 par le zinc et réoxydation par le permanganate de potassium. — Le phosphomolybdate d'ammoniaque est obtenu toujours de la même façon. filtré à la trompe avec succion et lavé avec le moins d'eau pure



possible (ou chargée de sulfate d'ammoniaque), de façon qu'il ne soit imprégné ni de liquide molybdique, ni d'acide azotique.

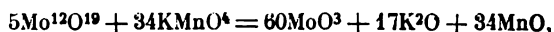
Le dissoudre ensuite dans de l'ammoniaque diluée (le moins possible), ajouter au liquide filtré un excès d'acide sulfurique, puis 8 à 10 grammes de zinc pur, et porter à l'ébullition. Le liquide brunit d'abord d'autant plus qu'il y a plus de MoO_3 à réduire, puis il vire au vert clair; à ce moment on peut considérer la réduction comme terminée; on continue l'ébullition pendant cinq à dix minutes pour acquit de conscience.

La réduction complète demande de vingt à trente minutes (nous laissons bouillir uniformément trente minutes quel que soit le cas); décanter pour séparer le zinc non employé, et régénérer MoO_3 par une solution de KMnO_4 à 1^{er},8 pour 1,000 grammes eau; s'arrêter à coloration rose naissant, et lire le volume de KMnO_4 employé (1^{re} KMnO_4 équivaut à environ 0,005 0/0 Ph).

Les auteurs ne sont pas très d'accord sur le degré de réduction auquel on amène MoO_3 par son traitement à l'hydrogène naissant.

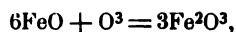
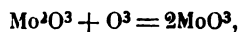
Von der Pfordten (GLASSEN, traduction du D^r L. GAUTIER, 1888, p. 226) calcule la teneur en Ph en considérant MoO_3 réduit en Mo_2O_3 .

Blair (*The Chemical analysis of Iron*, p. 95, chez Lippincot company, Philadelphie, 1892) prétend que le produit de la réduction n'est pas Mo_2O_3 , mais bien une mixture d'oxydes correspondant à $\text{Mo}^{12}\text{O}^{19}$, et que le permanganate réagit sur $\text{Mo}^{12}\text{O}^{19}$, ainsi que l'indique la réaction suivante :



Le calcul de Ph correspondant à MoO_3 que l'on a ainsi dosé est très facile par l'examen des réactions simplifiées exprimées par les équations suivantes, et en considérant que le phosphomolybdate d'ammoniaque contient 24(MoO_3) pour Ph^2O_5 (le titre du permanganate aura été déterminé par du fer aussi pur que possible et dont on aura recherché toutes les impuretés).

1^{re} Réduction de MoO_3 en Mo_2O_3 , puis réoxydation par KMnO_4 :

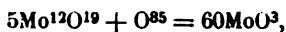


d'où : $6\text{Fe} = 2\text{MoO}_3$ et $24\text{MoO}_3 = 72\text{Fe} = \text{Ph}^2\text{O}_5$.

1 milligramme de phosphore correspond donc à 65^{me},033 de fer.

1^{me},537 de phosphore correspond donc à 100 milligrammes de fer.

2° Réduction de MoO_3 en $\text{Mo}^{12}\text{O}^{19}$:



d'où : $170\text{Fe} = 60\text{MoO}_3$ et $24\text{MoO}_3 = 68\text{Fe} = \text{P}^{205},$

1 milligramme de phosphore correspond ainsi à 61^{mg}, 419 de fer.

1^{mg}, 628 de phosphore correspond ainsi à 100 milligrammes de fer.

d'où il résulte que lorsque le calcul aura donné pour Mo^{20}_3 une teneur de 0,100 0/0, pour $\text{Mo}^{12}\text{O}^{19}$ le chiffre calculé sera 0,1058 0/0, erreur bien insignifiante surtout si l'on considère que nous n'avons presque jamais à doser des quantités aussi considérables de phosphore, et que par conséquent l'erreur absolue est d'autant plus diminuée.

Cependant, d'après nos essais, la réduction en $\text{Mo}^{13}\text{O}^{19}$ paraît être la vérité.

Certains trouvent plus pratique de se créer chaque fois un type, tout comme dans le procédé au chlorure stanneux, avec une solution très diluée de phosphate de soude ou d'ammoniaque dont la teneur en phosphore a été rigoureusement déterminée par un certain nombre d'essais aux méthodes connues.

On en précipite par la liqueur molybdique un volume correspondant à une teneur en phosphore connue, et on traite le phosphomolybdate obtenu comme celui de l'échantillon à analyser.

Le rapport des volumes du permanganate employé à régénérer MoO_3 donne la teneur en Ph.

M. Périllon (*Bull. de l'Industrie minérale de Saint-Étienne*, t. 13, 1884) préfère préparer à l'avance une solution ammoniacale de phosphomolybdate d'ammoniaque.

Il dissout 1 gramme phosphomolybdate dans 100 centimètres cubes ammoniacale pure, et à chaque série d'opérations il se sert comme type d'un volume rigoureusement mesuré de cette solution : ce qui, somme toute, revient au même que ce qui a été dit précédemment.

Ci-contre un tableau comparatif des résultats obtenus par les différentes façons de procéder dont il vient d'être question.

TABLEAU

| Désignation. | Pressé
du
phospho-
molybdate.
—
1.63 O/0 Ph. | Calcination
à
400-500°.
—
1.80 O/0 Ph. | Procédé
au
chlorure
stanneux | Réduction
par le zinc. | | Observations. |
|---|---|--|---------------------------------------|--|--|--|
| | | | | en
Mo ² O ³ . | en
Mo ¹⁰ O ¹⁹ . | |
| Acier de Ria, pour moulages. | 0.136 | 0.130 | » | 0.118 | 0.125 | Tous ces dosages sont
des moyennes d'un
minimum de 10 ana-
lyses. |
| Acier, lime allemande..... | 0.085 | 0.0975 | » | 0.091 | 0.0865 | |
| Acier pour Alières..... | 0.217 | 0.221 | » | 0.205 | 0.217 | |
| Acier de Toscane..... | » | 0.071 | » | 0.0555 | 0.0685 | Nous n'avons indiqué les
chiffres calculés en ré-
duisant MoO ³ en Mo ² O ³ ,
que pour montrer qu'ils
paraissent erronés. |
| Acier dit turen fonte trempée. | 0.314 | 0.320 | » | 0.298 | 0.315 | |
| Acier de Suède..... | 0.029 | 0.029 | » | 0.0285 | 0.030 | |
| Acier de Suède..... | 0.011 | 0.011 | 0.010 | 0.011 | 0.0115 | On remarquera que pour
les teneurs élevées les
chiffres indiqués dans
la colonne 2 sont un
peu élevés en em-
ployant un coefficient
de 1.80. |
| Acier d'Unieux (tréfilé en 3/10 ^e
le millimètre)..... | 0.013 | 0.013 | 0.012 | 0.012 | 0.0125 | |
| Acier..... | » | 0.0245 | 0.021 | 0.023 | 0.0245 | |
| Acier de moulages..... | 0.083 | 0.084 | » | 0.0775 | 0.083 | |
| Acier Chrome..... | 0.027 | 0.0275 | 0.026 | » | » | |
| Acier Martin basique..... | 0.0065 | 0.007 | 0.006 | » | » | |
| Acier désulfurée Rollet..... | 0.049 | 0.049 | 0.050 | » | » | |
| Acier épurée Rollet..... | 0.017 | 0.017 | 0.016 | » | » | |
| Acier ordinaire..... | 1.360 | 1.375 | » | » | » | |
| Acier en fer..... | 0.205 | 0.207 | » | » | » | |

Nous avons choisi parmi la multitude d'essais que nous avons faits ceux dont la teneur en phosphore est la plus différente, de façon à rester dans les limites de la plupart des cas que l'on peut avoir à envisager; devant la concordance presque parfaite des résultats ci-dessus, tout autre commentaire paraît superflu.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Chaleurs latentes de vaporisation des alcools saturés de la série grasse; W. LOUGUININE (*C. R.*, t. 119, p. 601). — L'appareil et la méthode seront décrits ultérieurement. L'auteur se borne aujourd'hui à donner quelques résultats.

| | Chaleurs
de vaporisation. |
|--------------------------------------|------------------------------|
| | ^{cal} |
| Alcool éthylique..... | 201,42 |
| Alcool propylique normal..... | 164,07 |
| Alcool isopropylique..... | 159,72 |
| Alcool butylique normal..... | 138,18 |
| Alcool isobutylique..... | 136,16 |
| Alcool amylique de fermentation..... | 118,15 |
| Diméthyléthylcarbinol..... | 110,37 |

Les pressions variaient de 745 à 755 millimètres.

P. A.

Action du phosphore d'hydrogène sur le potassammonium et sur le sodammonium; A. JOANNIS (*C. R.*, t. 119, p. 557). — Le phosphore d'hydrogène réagit sur le potassammonium dissous dans l'ammoniac liquéfié. Il se dégage de l'hydrogène et il se forme un liquide qui ne se mêle pas à la liqueur ammoniacale, mais qui dissout cependant un peu de potassammonium.

Lorsque la réaction est presque terminée, le potassammonium restant nage sous forme de gouttelettes qui paraissent huileuses, au-dessus de l'autre liquide. Puis, lorsque la réaction est terminée, ces gouttelettes ont disparu et l'on a un liquide très réfringent, rappelant, à ce point de vue, le sulfure de carbone; si on laisse alors partir l'ammoniac en excès, il se dépose de fines aiguilles d'un corps blanc, qui a pour composition PhH^2K : c'est un composé analogue à l'amidure de potassium AzH^2K et que l'on peut appeler par analogie *phosphidure de potassium*. Ce composé, qui n'avait pas encore été obtenu, bien que l'amidure soit connu depuis Gay-Lussac, se trouve ainsi préparé à un grand degré de pureté.

Action du phosphore d'hydrogène sur le sodammonium. — Lorsqu'on fait agir du phosphore d'hydrogène sur une solution de sodammonium faite dans l'ammoniac liquéfié, on observe d'abord

les mêmes phénomènes qu'avec le potassammonium : disparition du phosphore d'hydrogène, mise en liberté d'une quantité d'hydrogène qui correspond à la formation d'un phosphidure de formule PhH^2Na . On voit aussi, vers la fin de l'expérience, des gouttes de sodammonium, avec leur couleur mordorée, flotter à la surface d'un liquide incolore, réfringent et ayant, à cause de cela, l'apparence de sulfure de carbone ; ce liquide se prend en masse quand on le refroidit fortement. Si l'on maintient, au contraire, le tube à 0° , la masse reste liquide et, si on laisse partir tout l'ammoniac qui peut s'échapper à cette température, on n'obtient pas, comme avec le potassium, de masse solide cristallisée. La matière est encore liquide ; elle contient à la fois du phosphidure de sodium et de l'ammoniac. Le tube, ayant dégagé tout l'ammoniac qu'il pouvait perdre à 0° sous la pression atmosphérique, a été pesé après un séjour de quarante-huit heures dans la glace, puis on l'a laissé revenir à la température ambiante (13°) ; il a perdu une nouvelle quantité d'ammoniac, que l'on a déterminée par une nouvelle pesée. On l'a alors chauffé à 65° ; la matière a cristallisé et a perdu une nouvelle quantité de gaz ammoniac, que l'on a encore déterminée par la pesée. Entre 65 et 69° , un peu de phosphore d'hydrogène ($0^{\text{e}},3$) a commencé à se dégager ; on a cessé de chauffer. Il est peu probable, d'après la façon dont l'ammoniac s'est dégagé, que le liquide, stable à 0° , soit une combinaison définie ; pour 1 molécule de phosphidure de sodium, on a trouvé qu'il s'était dégagé 2,87 molécules d'ammoniac. On peut aussi enlever tout l'ammoniac en faisant le vide dans le tube ; on obtient aussi un corps solide, blanc, toujours souillé d'un peu de phosphore jaune PhNa^3 .

La chaleur détruit ces composés, par une réaction analogue à celle qui transforme l'amidure en azoture



L'eau les décompose, en mettant aussi en liberté du phosphore d'hydrogène.

Le protoxyde d'azote réagit sur ces phosphidures, mais d'une autre façon que sur les amidures, tandis que, dans ce dernier cas, il se forme des azotures Az^3X , sels de l'acide azothydrique, sans dégagement d'azote ; avec les phosphidures, il se dégage un volume d'azote égal à celui du protoxyde d'azote employé. P. A.

Fabrication de l'alumine au moyen des argiles ; Joseph HEILBLING (*C. R.*, t. 119, p. 609). — Pour obtenir une alumine, exempte de silice, au moyen de l'argile, on peut opérer ainsi :

Soit une argile d'une teneur donnée en alumine. Pour chaque molécule d'alumine, on incorpore à la pâte d'argile 3 molécules de sulfate d'ammoniaque et un poids à peu près égal de sulfate neutre de potasse, 1 molécule de sulfate de potasse suffirait théoriquement. Le tout est malaxé d'abord, puis passé dans une machine à briques, qui débite le tout en briques creuses.

Ces briques sont cuites à une température de 270 à 280°. A cette température, le sulfate d'ammoniaque se décompose en sulfate acide d'ammoniaque ($\text{SO}^4 \cdot \text{H} \cdot \text{AzH}^+$) et en gaz ammoniac qui se dégage et peut être recueilli par un condensateur. L'acide du sulfate acide d'ammoniaque se porte d'abord sur le sulfate neutre de potasse, qui devient sulfate acide de potasse; ensuite, ce dernier, en présence de l'alumine, de l'argile, et à cette température, se neutralise par l'alumine pour former du sulfate double d'alumine et de potasse, c'est-à-dire de l'alun absolument fixe. Les briquettes ainsi alunées sont épuisées au moyen d'un système de lavages méthodiques.

La silice peut être utilisée pour ciment.

L'alun obtenu est débarrassé du fer par recristallisation et sa solution peut être traitée par l'ammoniaque qui a distillé, en vue de la précipitation de l'alumine. On régénère ainsi les sels primitifs, du sulfate de potasse et du sulfate d'ammoniaque.

Malheureusement l'alumine ainsi obtenue est gélatineuse. Pour l'obtenir grenue, on étale l'alun pulvérulent sur des claies étagées dans une tourelle qu'on fait traverser dans toute sa hauteur par l'ammoniaque chaude et humide, provenant de la cuisson des briquettes. Dans ce cas, l'alun se transforme sur place en un mélange de sulfate d'ammoniaque, de sulfate de potasse et en alumine grenue qui garde la forme sablonneuse de la poudre d'alun utilisée et se prête avec la plus grande facilité aux lavages et à la calcination.

P. A.

Dosage du mercure en présence de l'iode; FRANÇOIS (*Journ. de Ph. et de Ch.*, t. 30, p. 249). — Cette méthode s'applique aux divers iodures et oxyiodures de mercure et aux iodures de tétramercurammonium. Elle s'applique indifféremment aux composés insolubles ou volatils.

On emploie comme électrolyte une solution de 20 grammes d'azotate d'ammonium dans 100 centimètres cubes d'ammoniaque pure. L'électrode négative est constituée par un creuset de platine de 30 centimètres cubes environ.

L'électrode positive est un très gros fil de platine plongeant

de 1 millimètre à peine dans la solution ammoniacale. Une pile de deux éléments Bunsen suffit. On tare le creuset et on y pèse environ 0^{gr},50 du corps à analyser. On ajoute environ 20 centimètres cubes du liquide ammoniacal et on fait passer le courant. Après quatre heures, la séparation est complète. On décante le liquide, on le remplace par une égale quantité de liqueur neuve et on laisse en repos une demi-heure. On enlève encore le liquide et on le remplace par de l'eau distillée. On lave plusieurs fois, et toutes les liqueurs sont réunies dans une même capsule. Il ne reste plus qu'à laver le creuset à l'alcool, puis à l'éther, à sécher et à peser pour avoir le poids du mercure.

Les liqueurs ammoniacales, additionnées d'un excès de soude pour décomposer l'iodure et l'azotate d'ammonium (il faut environ 30 centimètres cubes d'une solution à 25 0/0 de soude pure), sont chauffées doucement pour chasser l'ammoniaque. On les transvase dans un verre conique, on acidule par l'acide azotique et on précipite par l'azotate d'argent, après avoir détruit l'iode mis en liberté par de l'acide sulfurique ajouté goutte à goutte. Le dosage de l'iode se fait ensuite par la méthode ordinaire.

Il est évident que le même procédé peut servir pour les chlorures et les bromures.

Dans le mémoire, une figure montre le dispositif que recommande l'auteur pour l'électrolyse.

P. A.

Sur l'action des hydracides halogénés sur l'aldéhyde formique (méthanal) en présence des alcools ; Louis HENRY (C. R., t. 119, p. 425). — Au sujet du travail de M. C. Favre : *Sur la condensation de l'aldéhyde formique avec les alcools de la série grasse en présence de l'acide chlorhydrique*, M. Louis Henry rappelle qu'il a déjà lui-même étudié cette réaction, que son fils et M. de Sonay ont employé dans des recherches analogues l'oxyde de méthyle monochloré (*Bull.*, t. 7, p. 151 ; t. 11, p. 416). P. A.

Sur la condensation de l'aldéhyde formique (méthanal) avec les alcools de la série grasse en présence d'acide chlorhydrique ; C. FAVRE (C. R. t. 119, p. 284). — L'auteur a préparé une série d'éthers monochlorés dérivés de l'aldéhyde formique, par la méthode de Würtz et Frapoli.

La préparation de ces corps se fait de la façon suivante :

On fait un mélange d'aldéhyde formique commerciale à 40 0/0 avec un léger excès sur la quantité théorique de l'alcool à étudier. La solution aldéhydique se mélange facilement avec tous

les alcools, même les alcools isobutylique et amylique. Dans le mélange on fait passer un courant d'acide chlorhydrique, en refroidissant par un courant d'eau rapide; en effet, l'échauffement produit par la réaction est considérable et peut donner lieu à la formation de produits secondaires.

Au bout d'un certain temps, le produit se sépare en deux couches. La couche inférieure, légèrement jaunâtre pour les alcools à basse molécule et fortement colorée en rouge pour les supérieurs, est formée d'un mélange d'eau et d'alcool en excès, le tout saturé d'acide chlorhydrique. La couche supérieure, complètement incolore, est formée de l'oxyde chloré, qu'il suffit de fractionner pour purifier.

Les composés sont d'autant plus instables que la molécule est plus basse; ils fument tous au contact de l'air en répandant l'odeur d'aldéhyde formique et d'acide chlorhydrique. L'eau décompose ces produits en régénérant l'aldéhyde, l'alcool et l'acide chlorhydrique.

Ces éthers chlorés, chauffés au réfrigérant ascendant pendant deux ou trois heures, en présence d'un léger excès d'alcool, donnent des formals identiques à ceux de MM. Trillat et Cambier (ce volume, p. 752).

Les rendements sont d'autant meilleurs que la molécule est plus grande.

Voici, en résumé, les propriétés des corps obtenus :

I. ALCOOL MÉTHYLIQUE. — A. *Oxyde de méthyle chloré* $\text{CH}^3\text{Cl.O.CH}^3$ (déjà obtenu par M. Friedel en traitant l'oxyde de méthyle par le chlore).

Ébull. $59^{\circ},5$, $D_4^{15} = 1,1508$, $n_{19} = 1,389$.

B. *Formal diméthylque* $\text{CH}^3(\text{OCH}^3)_2$.

Ébull. $45^{\circ},5$, $D_4^{15} = 0,872$, $n_{19} = 1,356$.

II. ALCOOL ÉTHYLIQUE. — A. *Oxyde d'éthyle et de méthyle chloré* $\text{CH}^3\text{Cl.O.CH}^3.\text{CH}^3$. — L'isomère de ce corps $\text{CH}^3.\text{OCHCl.CH}^3$ a été obtenu de la même façon par M. Rubenkamp au moyen de l'aldéhyde ordinaire et de l'alcool méthylque.

Ébull. 80° , $D_4^{15} = 1,023$, $n_{19} = 1,401$.

B. *Formal diéthylque* $\text{CH}^3(\text{OC}^2\text{H}^5)_2$.

Ébull. 74° , $D_4^{15} = 0,831$, $n_{19} = 1,369$.

III. ALCOOL PROPYLIQUE NORMAL. — A. *Oxyde de propyle et de méthyle chloré* $\text{CH}^3.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{OCH}^2\text{Cl}$.

Ébull. $112^{\circ},5$, $D_4^{15} = 0,985$, $n_{19} = 1,409$.

B. *Formal dipropylique* $\text{CH}^2(\text{OC}^3\text{H}^7)^2$.

Ébull. $140^{\circ},5$, $D_4^{15} = 0,827$, $n_{19} = 1,391$.

IV. ALCOOL ISOBUTYLIQUE. — A. *Oxyde d'isobutyle et méthyle chloré* $(\text{CH}^3)^2.\text{CH}.\text{CH}^2\text{O}.\text{CH}^2\text{Cl}$.

Ébull. 131° , $D_4^{15} = 0,947$, $n_{19} = 1,410$.

B. *Formal diisobutylique* $\text{CH}^2(\text{OC}^4\text{H}^9)^2$.

Ébull. $164^{\circ},5$, $D_4^{15} = 0,837$, $n_{19} = 1,400$.

V. ALCOOL AMYLIQUE. — A. *Oxyde d'amyne et de méthyle chloré* $(\text{CH}^3)^2.\text{CH}.\text{CH}^2.\text{CH}^2\text{OCH}^2\text{Cl}$.

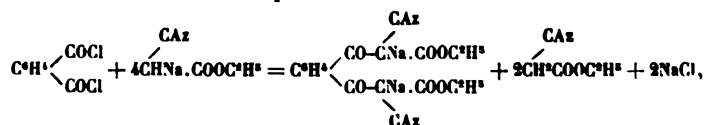
Ébull. 154° , $D_4^{15} = 1,066$, $n_{19} = 1,425$.

B. *Formal diamylique* $\text{CH}^2(\text{OC}^5\text{H}^{11})^2$.

Ébull. $207^{\circ},5$, $D_4^{15} = 0,841$, $n_{19} = 1,412$.

P. A.

Sur l'éther métaphthalodicyanacétique; SACHER (*C. R.*, t. 119, p. 174). — Cet éther se prépare comme son isomère en para décrit récemment, et suivant l'équation :



16^{gr},2 d'éther cyanacétique sodé sec et bien pulvérisé sont mis en suspension dans 65 grammes d'éther anhydre ; on ajoute 6^{gr},19 de chlorure d'isophthalyle dissous dans 15 grammes d'éther, et l'on abandonne pendant vingt-quatre heures, en agitant de temps à autre.

L'éther métaphthalodicyanacétique cristallise en aiguilles blanches, microscopiques, fondant nettement à $191-192^{\circ}$; il est insoluble dans l'eau, très soluble dans le chloroforme, soluble dans les autres dissolvants organiques.

L'eau bouillante, les alcalis et les acides forts le décomposent en éther cyanacétique et acide métaphthalique.

Ce corps est un acide bibasique qu'on peut titrer à la phénol-phtaléine, en solution hydroalcoolique.

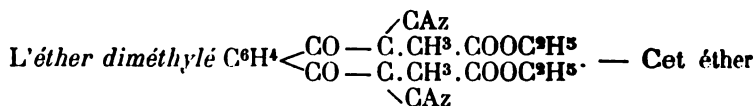
On a préparé et analysé en outre :

Le *sel diargentique* $C^{18}H^{14}Ag^2Az^2O^6$, poudre blanche, amorphe, insoluble dans l'eau et noircissant à la lumière.

Le *sel cuivrique* $C^{18}H^{14}CuAz^2O^6 + 2H^2O$, composé vert qui perd son eau de cristallisation dans le vide.

Le *sel ferrique* $(C^{18}H^{14}Az^2O^6)^3Fe^3$, poudre brun-rougeâtre, ayant l'apparence cristalline, insoluble dans l'eau et dans les dissolvants organiques.

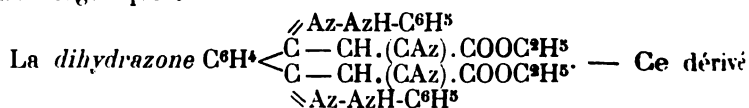
Le *sel ammoniacal* $C^{18}H^{14}Az^2O^6(AzH^4)^2$, poudre blanche cristalline, soluble dans l'eau et fondant à $130-133^\circ$, en perdant du gaz ammoniac.



se produit facilement en partant du sel diargentique ; on opère de la façon suivante :

Une molécule du sel diargentique sec et bien pulvérisé est mise en suspension dans 20 centimètres cubes d'alcool méthylique dans un ballon, muni d'un réfrigérant ascendant ; on y ajoute deux molécules d'iodure de méthyle et on chauffe pendant une heure au bain-marie. L'iodure d'argent se précipite, tandis que l'éther diméthylé reste en solution. Ayant filtré, on évapore une partie de l'alcool et on laisse cristalliser. On obtient ainsi l'éther sous la forme de cristaux blancs et brillants. Après une seule cristallisation dans l'alcool méthylique, le corps est parfaitement pur.

L'éther métaphthalodiméthylidicyanacétique cristallise en fines aiguilles blanches microscopiques, fondant à 188° . Il est insoluble dans l'eau et dans les solutions alcalines, soluble dans les dissolvants organiques.



se prépare avec la même facilité que celui de l'isomère en *para* : on opère au sein du chloroforme et on fait cristalliser le produit dans l'alcool absolu.

La dihydrazone cristallise en aiguilles blanches microscopiques, rougissant à l'air ; elle est insoluble dans l'eau, très peu soluble dans les dissolvants organiques. Elle fond à $260-261^\circ$. L'isomère *para* fond à $267-268^\circ$ et non à $260-261^\circ$ comme on l'a indiqué par erreur dans le dernier mémoire.

Il est à remarquer que le chlorure d'orthophthalyle a donné i

M. Muller les éthers *mono* et *dicyanacétiques*, tandis qu'avec les chlorures de *méta* et de *paraphthalyle* l'auteur n'a pu obtenir d'éther phthalylmonocyanacétique.

P. A.

Recherches chimiques sur la membrane cellulaire des champignons ; E. GILSON (revue *La Cellule*, t. 11, p. 7, Louvain). — Continuant ses recherches sur la membrane cellulaire (*Bull.*, t. 11, p. 590), l'auteur a soumis à la méthode de Schulze, pour préparer la cellulose, le *claviceps purpurea* et l'*agaricus campestris*. Au lieu de cellulose, il obtient un produit insoluble dans la liqueur de Schweizer et ne se colorant en bleu ni par le chlorure de zinc iodé, ni par $\text{SO}^4\text{H}^2 + \text{I}$. Fondu avec 4 parties de KOH et chauffé à 180-190° (Hoppe-Seyler), ce corps se modifie, mais sans devenir soluble dans la liqueur de Schweizer. Chose curieuse, il se dissout alors dans HCl dilué et se précipite lorsqu'on ajoute à cette solution de l'acide chlorhydrique concentré. L'auteur donne à cette substance le nom de mycosine ; il en a préparé deux sels.

Le sulfate s'obtient cristallisé en traitant la mycosine par SO^4H^2 et filtrant à chaud ; le sel se dépose à froid.

Le chlorhydrate, cristallisé également, s'obtient en traitant la mycosine par HCl dilué après l'avoir lavé par HCl (densité 1,12) ; on filtre la solution diluée, et on ajoute demi-volume de HCl (1,12).

La mycosine n'a pu être obtenue cristallisée ; elle est blanc jaunâtre, inodore, insipide, insoluble dans l'eau, l'alcool, les dissolvants neutres, les alcalis, les acides de concentration moyenne. Elle est soluble dans les acides acétique et chlorhydrique très dilués ; ces solutions précipitent par un acide concentré.

L'acide sulfurique et l'iode, le chlorure de zinc iodé ne donnent de coloration que si l'on opère en présence d'une quantité d'eau suffisante. $\text{I} + \text{IK}$ donnent une coloration rose violacé, pourvu qu'il y ait une petite quantité d'acide, comme c'est le cas si on se sert d'un réactif préparé depuis quelque temps.

L'analyse conduit à la formule $\text{C}^{14}\text{H}^{28}\text{Az}^2\text{O}^{10}$; mais l'auteur ne veut pas se décider encore et admet comme possibles les suivantes :



Il remarque que $\text{C}^7\text{H}^{15}\text{AzO}^5$ s'applique à la méthylglucosamine (1).

M. D.

(1) En traitant la substance formant le squelette des champignons par HCl concentré, l'auteur a obtenu de la glucosamine, et en soumettant la chitine à l'action de KOH il parvient à préparer facilement la mycosine (note inédite).

M. D.

Sur la benzoylquinine; A. WIMSCH (*C. R.*, t. 419, p. 407). — Ce produit, déjà obtenu par M. Schützenberger (*Rép. de chim. pure*, t. 4, p. 78) à l'état de masse amorphe, a été préparé sous forme cristalline, au moyen de la quinine plus pure qu'on possède aujourd'hui.

On chauffe au bain-marie 100 grammes de chlorure de benzoyle et on ajoute peu à peu, en agitant, 60 grammes de quinine pure, bien sèche et finement pulvérisée.

Par refroidissement on obtient une masse cristalline de *chlorhydrate de benzoylquinine* $C^{20}H^{13}(C^6H^5CO)Az^3O^2HCl$ baignant dans l'excès de chlorure de benzoyle tenant en dissolution le reste du sel.

On traite par l'eau froide qui dissout le chlorhydrate; on ajoute un peu d'ammoniaque pour précipiter une matière colorée, mais après filtration, on précipite la base benzoylée par un excès d'ammoniaque. On reprend à l'éther, on lave à l'eau et on fait cristalliser.

Il importe, pour avoir un produit cristallisable, d'employer un excès de chlorure de benzoyle.

La benzoylquinine se présente sous forme de prismes incolores très nets, très réfringents et déterminables.

Elle est insoluble dans l'eau; les cristaux gardent leur forme et leur dureté dans l'eau bouillante. Elle se dissout très abondamment dans l'alcool, le benzène, le chloroforme, l'éther de pétrole et le sulfure de carbone, ainsi que dans l'éther; ce dernier liquide la dissout mieux quand il est saturé d'eau que lorsqu'il est sec. La solution alcoolique, abandonnée à l'évaporation, ne laisse qu'un résidu visqueux; dans les mêmes conditions, tous les autres dissolvants donnent la base cristallisée, mais c'est la solution dans l'éther humide qui fournit les cristaux les plus nets.

Ces cristaux sont anhydres et fondent à 139° sans décomposition en un liquide incolore; chauffés sur une lame de platine, ils fondent en répandant une odeur aromatique et laissent un résidu charbonneux.

Le benzoate de quinine contient 1 molécule d'eau de plus que la benzoylquinine; il s'en différencie d'ailleurs par la décomposition immédiate que la potasse lui fait éprouver dès la température ordinaire, alors que la benzoylquinine ne se décompose, en présence du même réactif, que lentement et à la température du bain-marie. Enfin toute confusion est rendue impossible par ce fait que le benzoate de quinine est soluble dans l'eau, qui ne dissout pas la benzoylquinine.

La benzoylquinine pure donne, comme la quinine elle-même, la coloration verte par l'eau de chlore et l'ammoniaque; les solutions aqueuses et diluées de ses sels sont fluorescentes.

Sels. — L'introduction du radical benzoyle rend la nouvelle base plus faible que la quinine, bien qu'elle reste diacide comme celle-ci; non seulement elle n'agit pas sur la phtaléine de phénol, mais, de plus, elle ne ramène pas au bleu le tournesol rougi par un acide; tous les sels, même les sels basiques, ont une réaction acide au tournesol. La benzoylquinine forme deux séries de sels: 1° des sels basiques, très stables, formés de 1 molécule de base diacide unie à 1 molécule d'acide monobasique; 2° des sels neutres avec une proportion double d'acide; les derniers sont décomposés partiellement par l'eau. Les sels préparés jusqu'à présent ont été obtenus par cristallisation en solution dans l'alcool dilué (à 30/100° environ). Les sels basiques sont insolubles ou fort peu solubles dans l'eau; en général hydratés, ils s'effleurissent d'ordinaire rapidement.

Le *chlorhydrate basique* s'obtient en solution en ajoutant un poids exact d'acide chlorhydrique à la quantité correspondante de base dissoute dans l'alcool. Par évaporation spontanée, la liqueur donne le sel en prismes aiguillés, réunis en faisceaux et renfermant 0,5 molécule d'eau de cristallisation. Le sel est peu soluble dans l'eau, fort soluble dans l'alcool.

Le *chlorhydrate neutre* se précipite comme une poudre blanche et amorphe, quand on fait passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux dans une solution de benzoylquinine dans l'éther sec; repris par l'alcool absolu, ce précipité se transforme en petits prismes carrés, qui contiennent 1 molécule d'alcool. Les cristaux prennent très vite l'humidité de l'air; ils se dissolvent en toutes proportions dans l'eau et l'alcool ordinaire.

Le *salicylate basique* est insoluble dans l'eau et peu soluble dans l'alcool; il se précipite en une poudre cristalline, lorsqu'on mélange des solutions alcooliques contenant des quantités correspondantes de base benzoylée et d'acide salicylique. Repris par l'alcool faible, le sel cristallise en fines lamelles anhydres.

Le *tartrate basique* se sépare, à la température du bain-marie, en ajoutant 0,5 molécule d'acide tartrique à 1 molécule de benzoylquinine, dissoute dans l'alcool. Par refroidissement, le sel cristallise en aiguilles brillantes contenant 9 molécules d'eau. Ce sel est insoluble dans l'eau.

Le *succinate basique* se produit comme le tartrate basique, mais, comme il est beaucoup plus soluble dans l'alcool que celui-ci, il ne

cristallise pas par refroidissement. Par évaporation de la liqueur dans le vide, on obtient des prismes incolores, à faces courbes, insolubles dans l'eau, contenant 8 molécules d'eau; ces cristaux s'effleurissent très rapidement à l'air.

P. A.

BIBLIOGRAPHIE.

Composés pyridiques et hydropyridiques; par M. Charles **MOUREU**, docteur ès sciences, pharmacien en chef des asiles de la Seine. Librairie Carré.

Les dérivés de la pyridine présentent un intérêt spécial justifié par leur importance théorique et les relations étroites qui rattachent les alcaloïdes naturels à ces composés. L'ouvrage de M. Moureu est le premier travail d'ensemble publié sur cette classe de corps si importante.

Après avoir fait l'étude du noyau pyridique, en général, l'auteur s'occupe des bases pyridiques proprement dites et de leurs produits de substitution halogénés, carboxylés, etc. Les phénylpyridines qui sont également de véritables dérivés de substitution de la pyridine font l'objet d'un chapitre spécial. Le mémoire se termine par l'étude des bipyridyles. Les alcaloïdes sont traités avec détails à mesure qu'ils se présentent dans chacune des classes considérées. C'est ainsi qu'à propos des composés tétrahydropyridiques, l'auteur discute longuement les réactions et établit les formules de constitution de deux alcaloïdes très importants au point de vue pharmaceutique, l'atropine et la cocaïne.

Les principes de la stéréochimie, appliqués pour la première fois, dans ce travail, à la pyridine et à ses dérivés, ont permis à l'auteur de prévoir la possibilité de certains dérivés pyridiques encore inconnus et qu'il est impossible de concevoir avec les formules planes ordinaires.

M. Moureu s'est attaché à traiter son sujet à un point de vue à peu près exclusivement théorique et sous forme de généralités. On ne devra pas chercher, dans son travail, les constantes physiques et les propriétés particulières des substances qui en font l'objet, mais on y trouvera, avec toutes les discussions, les propriétés, les réactions générales et, enfin, les constitutions clairement établies des dérivés pyridiques connus à l'heure actuelle.

M. Moureu a le mérite d'avoir fait un mémoire homogène, complet et d'une lecture facile. Nous n'avons qu'un reproche de forme assez important à lui adresser : il a oublié la table des matières.

A. D.

L'eau dans l'industrie; par **M. P. GUICHARD**. Paris, chez J.-B. Baillière et fils, 19, rue Hautefeuille, près du boulevard Saint-Germain.

L'auteur étudie d'abord les meilleurs procédés d'analyse de l'eau aux deux points de vue chimique et microscopique. Pour la recherche si importante des bacilles pathogènes, il insiste spécialement sur la méthode publiée par M. Grimbart.

Après un examen rapide des propriétés générales de l'eau, M. Guichard passe en revue ses emplois si variés dans l'industrie et s'occupe des eaux résiduaires. Il étudie successivement leur composition, leurs propriétés, les inconvénients qu'elles présentent pour la santé publique et enfin leur purification.

Le chapitre qui présente l'intérêt le plus général est relatif à la purification des eaux naturelles. Les méthodes physiques et chimiques employées à cet effet sont décrites et appréciées avec détails.

La dernière partie est consacrée à l'étude des eaux résiduaires de l'industrie et des villes. L'évacuation de ces eaux et leur utilisation ont été de la part des ingénieurs et des hygiénistes, l'objet de discussions déjà fort longues quoique non encore terminées. L'auteur les résume avec soin et les critique avec compétence.

Le nouvel ouvrage de M. Guichard rendra service non seulement aux chimistes, mais encore aux hygiénistes et à toutes les personnes que ne laissent pas indifférentes les progrès de l'industrie moderne.

A. D.

Couleurs et vernis; par **M. G. HALPHEN**, chimiste au laboratoire du Ministère du commerce. Un volume in-16 de 388 pages avec 29 figures, cartonné (*Encycl. de Chimie indust.*) 5 francs. Paris, chez J.-B. Baillière et fils, 19, rue Hautefeuille, près du boulevard Saint-Germain.

Les progrès incessants de la chimie aussi bien que les besoins de l'industrie ont fait naître un grand nombre de couleurs, dont quelques-unes du plus grand éclat. Malheureusement, si des progrès considérables ont été accomplis dans la préparation des

couleurs au point de vue de leur éclat, on ne peut en dire autant lorsqu'on examine ces produits sous le rapport de leur solidité, c'est-à-dire de leur fixité, de leur résistance aux divers agents physiques et chimiques auxquels ils sont fatalement soumis, quelque soin qu'on apporte à la conservation des objets sur lesquels ils sont appliqués.

Les causes, nous les trouvons aisément dans les exigences commerciales qui obligent le fabricant à jeter sur le marché des produits éclatants, ayant les allures d'une marchandise exceptionnelle, au plus bas prix possible.

C'est pour indiquer les procédés qui doivent être employés pour obtenir des produits irréprochables de tous points que ce livre a été écrit.

Ce livre présente l'ensemble des connaissances générales relatives à la fabrication de ces produits, tant au point de vue technique que dans leurs rapports avec l'art, l'industrie et l'hygiène.

On trouvera réunis dans ce volume tous les renseignements qui peuvent guider l'artiste ou l'artisan dans le choix des substances qu'il veut employer et le fabricant dans les manipulations qu'entraîne leur préparation. Il a été suivi une marche uniforme à propos de chaque couleur : la synonymie, la composition chimique, la fabrication, les propriétés et les usages.

L'auteur a pu recueillir auprès des industriels un grand nombre de renseignements pratiques sur les procédés les plus employés dans la fabrication des couleurs et des vernis.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 9 NOVEMBRE 1894.

Présidence de M. SCHEURER-KESTNER et ENGEL.

Sont proposés pour être membres résidents :

M. GILBERT, 19, rue Jean-Jacques-Rousseau, à Paris, présenté par MM. LE BEL et BÉHAL ;

M. GOBERT, pharmacien, 40, rue des Acacias, à Paris, présenté par MM. MEUNIER et DECIS ;

M. C. BERLEMONT, constructeur d'appareils de chimie, 4 et 11, rue Cujas, présenté par MM. BÉHAL et MOUREU ;

M. PORCHER, répétiteur de chimie à l'École d'Alfort, présenté par MM. SCHEURER-KESTNER et ADAM ;

M. le Dr VIROX, pharmacien en chef de la Salpêtrière, présenté par MM. SCHEURER-KESTNER et BUCHET.

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. XAVIER GIVAUDAN, fabricant de produits chimiques, 38, quai Fulchiron, à Lyon, présenté par MM. BARBIER et BOUVEAULT ;

M. J. GRAS, pharmacien à Cannes, allée de la Liberté, présenté par MM. BARBIER et BOUVEAULT ;

M. A. GUISELIN, 52, rue de la Chapelle, présenté par MM. SCHUTZENBERGER et A. BROCHET ;

M. Raphaël DELAUNAY, pharmacien à Montargis (Loiret), présenté par MM. FRIEDEL et CAUSSE.

M. WYROUBOFF, à propos du procès-verbal, fait remarquer que, par suite de l'entrée en vacances des membres de la Société chimique, le procès-verbal de la dernière séance a été publié dans le *Bulletin* avant d'avoir été adopté. Il regrette qu'il en soit ainsi, malgré l'usage qui paraît s'être établi depuis un certain nombre d'années dans la Société, contrairement au règlement. Il peut se présenter des cas où une rectification du procès-verbal peut être très importante.

M. Wyruboff entretient la Société des recherches qu'il a entreprises récemment sur les silicotungstates. Ces sels remarquables, découverts par Marignac, donnent un moyen précieux pour la détermination de la valence des métaux, et en particulier, permet de distinguer très nettement les monoxydes des sesquioxydes. L'acide silicotungstique se combine avec tous les métaux en formant des composés toujours hydratés et généralement admirablement cristallisés. La quantité d'eau dans ces sels est d'autant plus grande que plus grande est la valence du métal. Pour les métaux alcalins, on a au plus $18H^2O$, pour les métaux bi-valents, au plus $27H^2O$, pour les métaux tri-valents, au plus $31H^2O$.

Les sels des sesquioxydes sont surtout intéressants par l'identité de toutes leurs propriétés : ils donnent tous deux des hydrates, l'un à 31, l'autre à $29H^2O$, ils perdent tous à 100° le même nombre de molécules d'eau, ils ont les mêmes formes cristallines et les mêmes propriétés optiques, enfin ils forment tous des sels basiques incristallisables. Profitant de ce caractère remarquable, M. Wyruboff a essayé de décider la question tant controversée de la valeur du glucinium d'une part, et de l'autre des métaux de la célite. Le résultat a été d'une netteté parfaite :

1° La glucine donne un sel identique aux sels des métaux tri-valents avec lesquels elle cristallise en toutes proportions ; elle ne cristallise avec aucun des sels des métaux bivalents. Sa formule est donc Gl^2O^3 et non GlO .

2° Les métaux de la célite (Ce, La, Di) donnent, comme tous les sels de la série magnésienne, des hydrates à $27H^2O$, dont la forme cristalline est, sinon identique, du moins voisine de celle des composés de Mg, Cu, Mn, Ni, Co, etc., avec lesquels ils peuvent se mélanger incomplètement. Elle ne donne pas de sels comparables aux sels des sesquioxydes. Leur formule n'est donc certainement pas Ce^2O^3 , La^2O^3 , Di^2O^3 , comme le veut la classification de Mendeleeff.

M. MAUMENÉ rappelle l'existence d'un second acide silicotungstique observé par Marignac et croit l'hypothèse de M. Wyruboff inconciliable.

1° Avec l'existence de ce second acide ;

2° Avec celle de plusieurs composés du même oxyde $(KO)^4(KO)^2KO$, etc. ;

3° Avec le composé de silicotungstate et d'azotate de soude ;

4° Avec les quantités de l'eau totale qui varient toutes dans les sels Marignac.

M. Wyrouboff renoncera complètement à ses hypothèses et calculera tous les sels d'après les deux lois Maumoné, s'il tient à connaître leur vraie composition.

M. DESGREZ continue ses recherches sur l'action du cyanogène sur les carbures aromatiques en présence du chlorure d'aluminium. Le toluène a donné naissance au nitrile de l'acide paratoluïque : c'est le seul dérivé qui se forme dans la réaction. Avec le métaxylène, la substitution se fait en position para relativement aux deux groupements méthyle et l'on obtient le nitrile de l'acide xyllylique, diméthylbenzoïque 1.2.4. La paraxylène a conduit au seul dérivé possible, c'est-à-dire au nitrile de l'acide 1.2.5, isoxyllylique. Quant au mésitylène, il a permis à l'auteur de préparer le nitrile de l'acide isodurylique, corps nouveau très bien cristallisé.

M. MOUREU a obtenu, conformément aux prévisions théoriques, la cyanamide en traitant l'urée par le chlorure de thionyle, il l'a caractérisée par la formation des diverses combinaisons métalliques qu'elle donne avec l'argent, le plomb, le cuivre, etc.

M. BÉHAL communique les résultats qu'il a obtenus en étudiant l'acide campholénique. Ce corps décrit comme liquide est caractérisé surtout par son amide fusible vers 125°. Le corps étudié par M. Béhal fond à 50° et donne une amide fusible à 83°. Il a été préparé au moyen du nitrile campholénique obtenu par la déshydratation de la camphoroxime sous l'influence du chlorure d'acétyle.

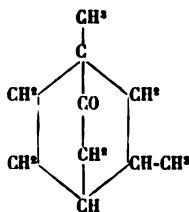
Il donne sous l'influence de l'acide iodhydrique un produit cristallisé se transformant en une lactone sous l'influence de l'eau. Cette lactone bout vers 255° et donne avec la soude un sel bien cristallisé correspondant à l'oxyacide.

Le nitrile campholénique donne, sous l'influence de l'acide iodhydrique, un nouveau nitrile voisin du premier comme constantes physiques, mais donnant par hydratation, sous l'influence de la potasse alcoolique, naissance à une nouvelle amide fusible à 92°. Cette amide transformée en acide sous l'influence de la potasse en solution alcoolique régénère l'acide campholénique primitif.

L'acide campholénique en présence d'une trace de sodium se décompose au-dessous de son point d'ébullition intégralement en acide carbonique et en un campholène bouillant à 135°,5 et ayant pour densité à 0° 0,8134. Ce campholène fixe l'acide iodhydrique en donnant un composé cristallisé qui, sous l'influence de l'eau, régénère un carbure isomère du premier (isocampholène) bouillant à 134° et ayant pour densité à 0° 0,8117. Celui-ci paraît identique

au campholène dont M. Guerbet a démontré la constitution sans toutefois indiquer la place de la liaison éthylénique. Il donne avec le chlorure de nitrosyle un beau nitrosochlorure bleu, le campholène primitif ne le donne pas.

M. BÉHAL signale encore la production d'une amide fusible à 106° obtenue en hydratant par la potasse alcoolique les portions supérieures du nitrile campholénique. Il continue ce travail. Il termine en disant que les recherches ci-dessus exposées le conduisent à une formule du camphre qui est celle proposée par M. Bouveault.



M. LAPICQUE, à propos de communications récentes sur le procédé de dosage de l'azote organique, qui consiste, après avoir transformé cet azote en sulfate d'ammoniaque suivant la méthode de Kjeldahl, à le mettre en liberté par les hypobromites alcalins et à le mesurer, rappelle que ce procédé est employé couramment par les physiologistes, spécialement pour le dosage de l'azote total de l'urine, depuis que Henninger l'a proposé, en 1884; il est indiqué dans les traités techniques spéciaux qui signalent qu'on doit éviter l'emploi du mercure.

M. LAPICQUE présente un appareil qu'il a imaginé et dont il se sert depuis plusieurs années pour faire la réaction de l'hypobromite et la mesure de l'azote dégagé. Ce procédé a l'avantage d'être plus rapide et d'une manipulation bien plus commode que la distillation et le titrage alcalimétrique de l'ammoniaque formée; mais il est moins précis. L'approximation est largement suffisante pour la plupart des recherches des physiologistes; mais, par exemple, il serait illusoire de rechercher les variations dans l'urine de l'azote non uréique en dosant par les hypobromites, d'une part, l'urée et, d'autre part, l'azote total.

M. LAPICQUE fait hommage à la Société, en son nom et au nom de M. Marett, de deux brochures contenant des recherches de chimie biologique, faites par cette méthode de Kjeldahl-Henninger.

M. LAUTH présente une note de M. M. Prud'homme sur la constitution de la céruléine.

M. FRIEDEL présente quatre notes de M. Bayrac, intitulées :

*Sur une série d'indophénols, méthode générale de préparation ;
Méthode générale de préparation des paraquinones au moyen
des indophénols ;*

Sur une nouvelle quinone (l'éthylbenzoquinone) ;

Sur le dosage de l'azote total urinaire par le procédé Henninger.

Une note de M. Athanasesco et une note de M. Causse.

M. BÉHAL présente une note de M. Gilson, ainsi conçue :

La substance squelettique des champignons, ou tout au moins de certains champignons, fournit les mêmes produits de décomposition que la chitine ; elle est donc, probablement, identique à celle-ci.

En effet, d'une part, on sait que si l'on traite la chitine par l'acide chlorhydrique concentré, on obtient comme produit caractéristique du chlorhydrate de glycosamine ; or nous avons obtenu ce corps dans les mêmes conditions, mais aux dépens de la substance squelettique des champignons ; d'autre part, nous avons démontré récemment qu'en faisant fondre cette dernière substance avec de la potasse caustique, on obtenait un corps nouveau, la mycosine, et nous venons de reconnaître qu'on peut facilement préparer celle-ci au moyen de la chitine.

M. GUYE a envoyé une note intitulée : *Pouvoirs rotatoires d'éthers isomères dans la série amylique.*

M. LEPIERRE a adressé deux notes : l'une sur le chlorhydrosulfate de quinine, l'autre sur les chromates de fer.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

Un opuscule de M. Gilson, intitulé : *Recherches chimiques sur la membrane cellulaire des champignons ;*

Une note imprimée de M. Edmond Hitzel, sur les sulfates acides d'aniline, d'ortho et de paratoluidine ;

Un livre de M. Marette, intitulé : *Recherches sur les variations physiologiques de la toxicité urinaire ;*

Un extrait des *Archives de physiologie normale et pathologique*, de M. Lapicque, ayant pour titre : *Recherches sur la ration d'aliments albuminoïdes nécessaire à l'homme ;*

Les actes de la Société chimique du Chili.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 213. — Pouvoirs rotatoires d'éthers isomères dans la série amylique; par M. Ph. A. GUYE.

L'étude comparée de l'action exercée sur le pouvoir rotatoire par les groupements isomériques propyle et isopropyle, butyle normal et butyle secondaire a été ces derniers temps l'objet de diverses observations. J'ai eu l'occasion de faire un travail analogue pour quelques dérivés amyliques; en voici les résultats.

Valérates de butyle normal et d'isobutyle. — Ces deux éthers ont été obtenus au moyen d'un acide valérique actif dont le pouvoir rotatoire, à la température ordinaire, était $[\alpha]_D = +12,02$. Les deux éthers ont été préparés dans des conditions aussi identiques que possible, en chauffant pendant six heures à l'ébullition 25 grammes d'acide valérique avec 17 grammes d'alcool butylique (ou isobutylique), après addition de 3 gouttes d'acide sulfurique. Le produit de la réaction est lavé au carbonate de soude et à l'eau, séché sur du carbonate de potassium, puis sur de l'anhydride phosphorique et enfin distillé. En outre, l'alcool isobutylique, qui avait un faible pouvoir rotatoire par suite de la présence d'une petite quantité d'alcool amylique, avait été déshydraté avec du sodium et rectifié avec soin, de telle sorte que la portion utilisée n'ait aucun pouvoir rotatoire appréciable.

Le valérate de *n.-butyle* distillait à 170-173° (pression moyenne à Genève, $H = 727^{mm}$). Les observations polarimétriques ont donné à 17° :

$$\alpha_D = +8^{\circ},18 \text{ pour } L = 1 \text{ décimètre; } d = 0,8598$$

$$\text{d'où } [\alpha]_D = +9^{\circ},52.$$

Le valérate d'*i.-butyle* distillait à 161-165°; les observations polarimétriques, effectuées à 17°, ont donné :

$$\alpha_D = +7^{\circ},86 \text{ pour } L = 1 \text{ décimètre; } d = 0,8556$$

$$\text{d'où } [\alpha]_D = +9^{\circ},17.$$

Le pouvoir rotatoire du valérate butylique normal est plus grand que celui de son isomère isobutylique; cependant, si l'on tient compte du fait que le pouvoir rotatoire des éthers de l'acide valé-

rique diminue à mesure que les radicaux alcooliques deviennent plus considérables (1), il faut en conclure que le radical isobutyle se comporte comme s'il était plus lourd que le radical butyle normal, ou, ce qui est plus précis, que *le moment du radical isobutylique* COOC^iH^9 *est plus grand que celui du radical butylique normal isomère* COOC^nH^9 . On rappelle, à ce propos, qu'on a défini antérieurement, sous le nom de *moment d'un groupe ou d'un atome*, le produit de la masse par le bras de levier sur lequel agit cette masse (2).

Butyrate et isobutyrate d'amyle. — Ces éthers ont été préparés de la même manière que les précédents, en prenant des poids égaux d'acide butyrique (ou isobutyrique) et d'alcool amylique actif. Ce dernier avait un pouvoir rotatoire de $[\alpha]_D = -4,4$ à la température ordinaire.

Les acides butyrique et isobutyrique avaient été purifiés par transformation en éthers éthyliques, qui, après une soigneuse rectification, ont été de nouveau saponifiés. C'est le seul moyen d'obtenir ces deux acides à l'état de pureté.

Le *butyrate normal d'amyle* distillait à $173-176^\circ$; les observations polarimétriques ont donné à 17° :

$$\alpha_D = +2^\circ,39 \text{ pour } L = 1 \text{ décimètre; } d = 0,8632$$

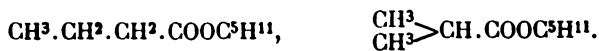
d'où $[\alpha]_D = +2^\circ,76.$

L'*isobutyrate d'amyle* distillait à $168-171^\circ$; les mesures polarimétriques ont donné à 20° :

$$\alpha_D = +2^\circ,62 \text{ pour } L = 1 \text{ décimètre; } d = 0,8569$$

d'où $[\alpha]_D = +3^\circ,05.$

Les pouvoirs rotatoires de ces deux éthers permettent de comparer les effets dus aux groupes n.-propyle et i.-propyle, ainsi que l'expriment les formules



Il semble, au premier abord, que le moment du groupe isopropyle est supérieur à celui du groupe propyle, puisque le pouvoir rotatoire du butyrate normal est plus grand que celui de l'isobutyrate. Mais si l'on tient compte du fait qu'à partir du propionate d'amyle, les pouvoirs rotatoires des éthers formés avec l'alcool

(1) GUYE et CHAVANNES, *Comptes rendus*, t. 116, p. 1454.

(2) GUYE, *Ann. Chim. Phys.* (6), t. 25, p. 162.

amylique et les acides gras (butyrique, valérique, caproïque, etc.), vont en décroissant à mesure que les radicaux acides sont plus considérables (1), il faut en conclure que le radical propyle agit comme s'il était plus lourd que l'isopropyle ; en d'autres termes, le moment du radical propylique dans la chaîne $\text{CH}^2.\text{O}.\text{CO}.\text{C}^3\text{H}^7$ est plus grand que le moment du radical isopropylique isomère placé dans la même chaîne.

En résumé, de ces expériences polarimétriques, exécutées dans des conditions aussi comparables que possible, il résulte que, chez ces dérivés amyliques, le groupe propyle agit plus que le groupe isopropyle, et le groupe isobutyle plus que le groupe butyle. Ces résultats sont conformes à ceux observés par M. Freundler (2) dans la série tartrique et à ceux constatés par MM. Frankland et Mac Gregor (3) chez les éthers glycériques. Il conviendra de revenir sur leur signification s'ils sont confirmés par d'autres observations.

(Laboratoire de chimie de l'Université de Genève.)

**N° 214. — Recherches sur les nitrates basiques ;
par M. ATHANASESCO.**

On sait que les solutions d'un grand nombre de sulfates neutres, étant chauffées en tubes scellés à des températures variables, suivant la nature du métal, donnent naissance à un sulfate basique plus ou moins bien cristallisé ; c'est ainsi que j'ai préparé par ce procédé, il y a quelques années déjà, un certain nombre de ces corps (4).

Partant de cette même idée, M. Bogdan a fait l'an dernier quelques essais, dans le but de voir si ce procédé ne pourrait s'appliquer également aux séléniates, et effectivement il a obtenu deux ou trois séléniates basiques cristallisés. Enfin, pensant que le procédé pourrait être appliqué aussi à d'autres sels, je l'ai essayé pour les nitrates, et ce sont les résultats de ces premiers essais, que je viens publier dans cette première note.

En appliquant le procédé dont il vient d'être parlé, j'ai essayé d'abord de préparer un nitrate basique de cuivre, et j'ai obtenu un corps qui, d'après les résultats des analyses qui en ont été faites, correspond à une formule, qui a déjà été indiquée par Graham et par Gerhardt ; mais il est à remarquer d'abord, que le procédé

(1) GUYE et CHAVANNE, *Comptes rendus*, 10 novembre 1894.

(2) FREUNDLER, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 11, p. 366 ; et *Thèse de Paris*, 1894.

(3) FRANKLAND et MAC GREGOR, *Journ. of the chem. Soc.*, 1893, p. 1415.

(4) ATHANASESCO, *Thèse pour le doctorat*. Paris, 1896.

employé par ces savants, pour obtenir ce corps diffère tout à fait du mien ; de plus, Graham et Gerhardt attribuent chacun à ce corps, obtenu par le même procédé, une formule différente, savoir :

Formule de Graham..... $(\text{AzO}_3)_2 \cdot \text{Cu}, 2\text{CuO}, \text{H}_2\text{O}$,
 Formule de Gerhardt..... $(\text{AzO}_3)_2 \cdot \text{Cu}, 3\text{CuO}, 3\text{H}_2\text{O}$.

Cette différence dans les formules doit certainement tenir à ce que le procédé employé pour obtenir ce corps, procédé qui consiste soit à chauffer jusqu'à une certaine température le sel neutre pris à l'état solide, soit à faire bouillir sa solution avec de l'oxyde de cuivre ou une faible quantité d'alcali, ne donne pas toujours un corps de composition constante, mais souvent des mélanges ; il est évident que les résultats des analyses faites sur de pareils composés, ne peuvent pas être concordants.

Il m'a semblé, par conséquent, que le procédé de chauffage en tubes scellés de la solution du sel neutre, s'il réussissait, devrait être préféré pour les nitrates comme pour les sulfates, pour obtenir des composés basiques bien cristallisés, et de composition définie.

Voici comment il convient d'opérer avec le nitrate de cuivre :

On fait d'abord bouillir, pendant deux ou trois heures, une solution concentrée (1 p. de sel pour 2-3 p. d'eau) de nitrate neutre de cuivre, avec un excès de carbonate de cuivre précipité, en ajoutant de l'eau de temps à autre, pour remplacer celle qui s'évapore ; on filtre la liqueur bouillante et on la chauffe ensuite dans des tubes scellés, pendant quelques heures ; la cristallisation n'a lieu que si l'on a atteint et même dépasse un peu la température de 300° ; dans ces conditions, l'expérience présente des inconvénients assez graves, résultant de la rupture presque infaillible des tubes ; dans ceux qui peuvent résister, il se forme de très jolis cristaux, dont quelques-uns peuvent atteindre 3 millimètres de longueur ; ces cristaux sont transparents et d'une belle couleur vert émeraude ; ils sont tout à fait insolubles dans l'eau et facilement solubles dans les acides. Étant soumis à l'action de la chaleur, ce corps commence à perdre de l'eau vers 160 - 165° ; si l'on élève la température, il commence à perdre aussi de l'acide azotique vers 175° ; c'est à cause de cette facile décomposition que le dosage de l'eau n'a pu être fait que par différence.

Pour préparer ce corps, on peut aussi chauffer directement, en tubes scellés, la solution du nitrate neutre, sans qu'elle ait été bouillie d'avance avec du carbonate ; mais dans ce cas, la cristallisation est très difficile, ce qui doit tenir à ce que la solution du

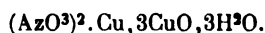
nitrate neutre est toujours acide. On peut enfin aussi ajouter, dans les tubes scellés, soit à la liqueur primitive, soit à la liqueur bouillie avec du carbonate, quelques copeaux de cuivre ; dans ce cas, la cristallisation est bien plus abondante, seulement il faut prendre des précautions pour ouvrir les tubes, car ils renferment une assez grande quantité de bioxyde d'azote.

Analyse. — Le dosage du métal a été fait par les procédés connus ; le plus avantageux et aussi le plus simple dans ce cas, est celui qui consiste à chauffer la substance au rouge, dans un creuset de porcelaine ; le résidu, constitué par de l'oxyde de cuivre pur, donne tout de suite la quantité de cet oxyde contenue dans le composé basique. Quant à l'acide azotique, l'on a essayé aussi, pour le doser, tous les procédés décrits dans les ouvrages ; celui qui a été trouvé le plus exact, dans ce cas particulier, où l'on a affaire à un composé qui ne renferme pas d'autre acide que l'acide azotique, consiste à décomposer la substance au rouge, et à faire passer les vapeurs résultant de la décomposition, sur du cuivre chauffé au rouge qui réduit les oxydes de l'azote, en donnant du gaz azote pur, qu'on recueille et dont on mesure le volume. L'opération doit être conduite exactement comme s'il s'agissait de faire un dosage d'azote dans une substance organique.

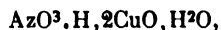
Voici les résultats des analyses :

| <i>Résultats trouvés.</i> | | <i>Résultats calculés
pour la formule de Gerhardt.</i> | |
|---------------------------|-------------|--|-------------|
| <i>AzO³.H.</i> | <i>CuO.</i> | <i>AzO³.H.</i> | <i>CuO.</i> |
| 25.26 | 66.29 | 26.25 | 66.25 |
| 26.10 | 66.64 | | |
| 27.00 | 66.69 | | |

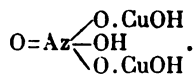
Donc les résultats des analyses conduisent à admettre pour ce composé la formule de Gerhardt :



On peut très bien aussi admettre une formule moitié moindre, savoir :



que l'on pourrait développer ainsi qu'il suit :



Dans une prochaine note, je communiquerai les résultats des recherches faites sur les nitrates basiques de plomb et de zinc.

(Travail fait au laboratoire de chimie de la Faculté de médecine de Bucharest.)

**N° 215. — Étude des chromates de fer ;
par M. Charles LEPIERRE.**

En étudiant l'influence qu'exercent les différents rayons du spectre sur les propriétés chromogènes des microbes, j'avais employé comme liquide absorbant les rayons jaunes et orangés un mélange de chlorure ferrique et de dichromate de potassium. Au bout de quelques jours, les parois du vase à expérience étaient tapissées de cristaux rouges dont la formation et la composition n'étaient pas signalées.

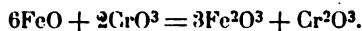
Je résolus alors d'entreprendre l'étude méthodique des chromates de fer, étude qui n'avait pas encore été faite, ainsi que le démontre la bibliographie qui, sur ce chapitre, est presque muette. Ce fait n'a, du reste, rien d'extraordinaire, car ces corps sont tous plus ou moins attaquables par l'eau, surtout à chaud ; ils ne cristallisent que dans de certaines conditions et peuvent donner lieu à des séries de mélanges fort complexes si on n'opère pas toujours suivant des règles fixes. Aussi dirai-je une fois pour toutes que mes expériences ont été faites avec des solutions saturées et refroidies vers 3 à 4°, aussi bien pour les chromates alcalins que pour les sels de fer. Les lavages ont toujours été faits à l'eau glacée et le plus rapidement possible et ont été suivis de lavages à l'alcool et à l'éther.

Il est également entendu que l'on n'a ajouté aucun acide aux solutions de sels de fer ; ce sont des solutions simples qui ont servi.

Il y a lieu, tout d'abord, de diviser l'étude des chromates de fer en chromates dérivés des sels ferreux et en chromates dérivés des sels ferriques.

1° CHROMATES DÉRIVÉS DES SELS FERREUX.

On sait que les sels ferreux, en présence de l'acide chromique ou de ses sels, sont oxydés ou transformés en sels ferriques, suivant l'équation



Cependant cette réaction ne s'effectue en analyse qu'en présence d'acide sulfurique destiné à transformer les oxydes en sels. Dans ce cas, l'oxydation est immédiate et ne donne pas lieu à la formation de corps intermédiaires.

Je me suis, au contraire, placé dans des conditions de neutralité

chimique, c'est-à-dire sans addition d'acide aux solutions de sels ferreux.

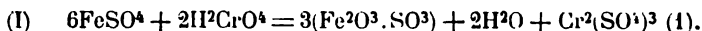
Les sels ferreux employés ont été le sulfate pur, exempt de sels ferriques, recristallisé au moment de l'emploi, et le sulfate de fer et d'ammonium.

Les sources de chrome, l'acide chromique, les dichromates et chromates neutres des métaux alcalins.

Sulfate ferreux et acide chromique. — En mélangeant deux solutions froides et saturées d'acide chromique pur et de sulfate ferreux, il se forme un liquide brun foncé, sans qu'il se produise de précipité : l'oxydation est immédiate. Si on ajoute une quantité d'acide chromique exactement suffisante pour la transformation en sel ferrique, il n'y a pas non plus de précipité.

Cependant le liquide brun foncé ne tarde pas à se troubler spontanément, et il se forme un précipité de sulfates ferriques basiques exempts de chrome. Il en est de même si on opère à chaud, ou si l'on chauffe les solutions brunes précédentes, ou bien encore si on les étend d'eau distillée froide.

La proportion d'acide est, en effet, insuffisante pour transformer tout le sel ferreux en sel ferrique normal, et les sulfates basiques, peu stables, qui se forment se précipitent. On a, en effet, dans le cas d'oxydation exacte :



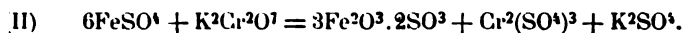
La composition de ces sulfates basiques varie suivant la concentration des liqueurs, la température, la proportion de sulfate ferreux libre (car alors le phénomène se complique de la formation de sels ferroso-ferriques plus ou moins stables), etc.

On peut ainsi obtenir toute une série de sulfates basiques de fer, la plupart déjà connus et qui présentent des couleurs intermédiaires entre le brun pur ($9\text{Fe}_2\text{O}_3.\text{SO}_3$) et le jaune clair ($\text{Fe}_2\text{O}_3.2\text{SO}_3$, etc.).

Sulfate ferreux et dichromate de potassium. — L'addition à froid de dichromate de potassium à une solution de sulfate ferreux ne donne également lieu à la formation d'aucun précipité : l'oxydation est immédiate et aucun chromate intermédiaire ne se forme. Là encore on observe une série de phénomènes semblables à ceux qui se produisent avec l'acide chromique : trouble spontané des

(1) Le chrome ne tendant pas à former des sulfates basiques ainsi que nous l'avons vérifié, il y a une dizaine d'années à l'École de physique et de chimie, avec M. Étard.

solutions, ou par l'addition d'eau ou par le chauffage, trouble qui correspond à la formation de sels basiques de fer exempts de chrome. Dans le cas d'oxydation complète et sans excès de sels ferreux, il y a insuffisance d'acide et on a :



Sulfate ferreux et chromate neutre de potassium. — Deux cas peuvent se présenter dans le mélange de sulfate ferreux et de chromate neutre de potassium à froid :

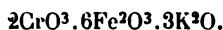
1° Excès du sel ferreux ;

2° Excès du chromate. Les corps obtenus sont différents dans ces deux cas.

1° *Excès du sel ferreux.* — C'est dans ce cas surtout que l'emploi de solutions saturées et très froides s'impose.

En versant à froid du chromate neutre de potassium saturé dans du sulfate ferreux également saturé et en agitant, il se forme un précipité brun. Ce précipité disparaît avec le temps et la liqueur devient brune. Cependant, en opérant rapidement, il est aisé de séparer ce précipité par filtration sur une toile, suivie de lavages à l'eau glacée, à l'alcool et à l'éther. Ces expériences, répétées un grand nombre de fois, m'ont toujours fourni des précipités de composition analogue.

Les analyses faites sur le produit, séché à l'air, ont donné en moyenne les résultats suivants, calculés anhydres, et qui concordent avec la formule (chromate A)



| | Analyse. | Théorie. |
|---------------------------------------|----------|----------|
| 2CrO ³ | 13.9 | 13.7 |
| 6Fe ² O ³ | 66.5 | 65.9 |
| 3K ² O..... | 19.5 | 20.3 |

Le chromate séché à l'air renferme, en outre, 26 à 27 0/0 d'eau, ce qui correspond à environ 30 H²O.

Au moment même de sa formation, ce corps est *ferrique* et non pas ferreux. Cependant, comme on le voit, il renferme encore du chrome et du potassium, le premier à l'état d'acide chromique ; le rapport entre l'anhydride chromique et l'oxyde de potassium n'est pas celui du chromate neutre de potassium. On ne peut donc alléguer l'interposition mécanique du chromate de potassium, étant donné de plus le mode de purification et l'agitation au sein du sulfate en excès.

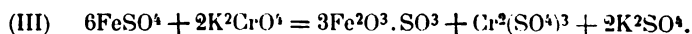
Il faut enfin remarquer que la proportion d'eau combinée que

renferme encore le chromate séché à l'air est très différente de celle que nécessiterait l'oxyde ferrique existant dans ce chromate basique, et supposé soit à l'état d'hydrate normal $\text{Fe}^2(\text{OH})^6$ (160/0), soit à l'état de $2\text{Fe}^2\text{O}^3 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$, état sous lequel se présente l'hydrate ferrique séché à l'air ; dans ce cas, la teneur en eau dans le sel en question et provenant de cet hydrate ne serait plus que de 80/0 environ. Nous devons donc admettre qu'il s'agit d'une combinaison spéciale.

Ce chromate est brun quand il est humide et noir brillant une fois sec. Il présente des traces de cristallisation au microscope. Il est facilement attaqué par l'eau, surtout à chaud : il reste alors un résidu d'hydrate ferrique.

L'action du chromate de potassium sur le sulfate ferreux n'est donc pas instantanée, comme dans le cas de l'acide chromique et du dichromate ; il se forme au début un chromate très basique, il est vrai, et qui agira à son tour peu à peu comme oxydant sur le sulfate ferreux.

Nous avons dit, en effet, que le précipité formé au début disparaissait avec le temps et que le liquide devenait brun foncé. Il renferme alors des sels ferroso-ferriques basiques, si tout le sel ferreux n'a pas été oxydé par insuffisance de chromate. Dans le cas d'une oxydation exacte, on aura :



C'est-à-dire qu'il se forme un sulfate plus basique encore que ceux des équations I et II. Aussi cette solution brune se comportera-t-elle d'une façon semblable aux liquides provenant de l'action de l'acide chromique et du dichromate : précipitation soit spontanée, soit par la chaleur, soit par addition d'eau pure.

On obtiendra des résultats analogues si on précipite à chaud le sulfate ferreux par le chromate neutre de potassium : précipités de sulfates de composition variable, tous exempts de chrome.

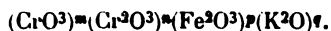
Les trois sulfates basiques ferriques qui se forment dans le cas d'oxydation complète des sels ferreux sont donc :

| | |
|------------------------------|--|
| Avec l'acide chromique..... | $3\text{Fe}^2\text{O}^3 \cdot 3\text{SO}^3$ ou $\text{Fe}^2\text{O}^3 \cdot \text{SO}^3$ |
| Avec le dichromate..... | $3\text{Fe}^2\text{O}^3 \cdot 2\text{SO}^3$ |
| Avec le chromate neutre..... | $3\text{Fe}^2\text{O}^3 \cdot \text{SO}^3$ |

2° *Excès de chromate.* — Si on précipite à froid du sulfate ferreux saturé par un excès de chromate neutre, on obtient un précipité jaune brun, microcristallin. On sépare ce corps par filtration sur toile suivie de pression énergique pour éliminer la majeure partie

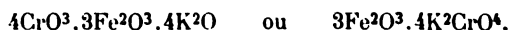
du chromate alcalin interposé ; on délaye ensuite rapidement dans de l'eau froide que l'on élimine ensuite ; on achève par des lavages à l'alcool et enfin à l'éther. Les résultats de l'analyse sont très peu différents si on se contente d'éliminer le chromate par des pressions répétées.

La composition de ce corps pouvait théoriquement être très complexe ; en effet, dans ce cas, l'oxydation du sel ferreux étant complète, un excès de chromate alcalin se trouvait en présence du second membre de l'équation III. Or, l'on sait que le chromate de potassium précipite le sulfate chromique pour donner un chromate de chrome $3\text{Cr}^2\text{O}^3 \cdot 2\text{CrO}^3 \cdot 9\text{H}^2\text{O}$, qui viendrait s'ajouter au chromate de fer formé éventuellement avec le composé ferrique $3\text{Fe}^2\text{O}^3 \cdot \text{SO}^3$, c'est-à-dire que le précipité pouvait contenir



En réalité, l'action du chromate de potassium sur FeSO^4 est beaucoup plus simple : il se forme un chromate ferrico-potassique, exempt de chromate de chrome, c'est-à-dire que tout le chrome s'y trouve à l'état d'acide chromique combiné. La méthode d'analyse employée permettait de caractériser et de doser le chrome sous ces deux états, comme on le verra plus loin.

L'analyse correspond pour ce sel (chromate B), calculé anhydre, à la formule



Voici les résultats pour le sel bien séché à l'air et calculés anhydres :

| | Analyse. | Théorie. |
|--------------------------------|----------|----------|
| 4CrO^3 | 31.9 | 31.9 |
| $3\text{Fe}^2\text{O}^3$ | 37.6 | 38.2 |
| $4\text{K}^2\text{O}$ | 30.4 | 29.9 |

Ce chromate, séché à l'air, retient, en outre, 22,7 0/0 d'eau, ce qui correspond pour la formule ci-dessus à $20 \text{H}^2\text{O}$ (calculé 22,2 0/0). Le chromate B, comme le chromate A séché à l'air, renferme une proportion d'eau bien plus grande que celle qu'exigerait la simple transformation de l'acide ferrique qu'il contient en hydrate normal (9,8 0/0).

Ce n'est donc pas un mélange d'hydrate ferrique et de chromate de potassium, ce qu'excluent même le mode de purification et les résultats obtenus avec le sulfate ferroso-ammonique. On peut donc le considérer comme une combinaison, en vérité peu stable, mais bien définie, ou peut-être encore comme une laque qui, dans de

certaines conditions, a une composition toujours identique. On sait, du reste, qu'un grand nombre de laques tinctoriales sont des combinaisons bien définies. Les résultats ont été les mêmes dans un certain nombre d'opérations semblables et même en fractionnant les précipités.

Le chromate B est rapidement attaqué par l'eau, surtout à chaud, et il ne reste bientôt plus qu'un résidu d'hydrate ferrique.

Je ferai remarquer qu'un sel semblable, non analysé, est employé dans la peinture sur porcelaine pour obtenir de belles couleurs brunes (1). Sur faïence stannifère, j'ai obtenu aussi de bons résultats.

Sulfate de fer et ammonium. — Si on remplace dans les expériences précédentes le sulfate ferreux par le sulfate double de fer et d'ammonium, on obtient des résultats comparables. En présence d'un excès du sel ferreux, le chromate de potassium donne un précipité de chromate très basique qui se dissout fort rapidement dans le liquide où il s'est formé. En employant un excès de chromate, on obtient un sel analogue au chromate B, mais dont la composition est différente.

La formule de ce chromate considéré anhydre est, en effet (chromate C) :



Voici les moyennes des analyses :

| | Analyse. | Calculé anhydre. |
|---------------------------------------|----------|------------------|
| 10CrO ³ | 38,0 | 38,1 |
| 6Fe ² O ³ | 36,4 | 36,6 |
| 7K ² O..... | 25,6 | 25,1 |

Le chromate C séché à l'air retient, en outre, 20,8 0/0 d'eau, ce qui, pour la formule ci-dessus, donne 40 H²O. Ce corps est facilement attaqué par l'eau et peut être considéré aussi comme une laque.

Sulfate ferreux et chromate de sodium. — Les phénomènes sont semblables aux précédents, soit qu'il y ait un excès de chromate, soit qu'il y ait un excès de sel ferreux.

En présence d'un excès de chromate, on obtient le chromate D



qui renferme encore 27 0/0 d'eau après dessiccation à l'air, soit 40 H²O.

(1) BRONGNIART, *Traité des arts céramiques*, t. 2, p. 532.

Analyse (calculée anhydre), faite sur le produit séché à l'air :

| | Analyse. | Théorie. |
|---------------------------------------|----------|----------|
| 5CrO ³ | 26.8 | 26.7 |
| 7Fe ² O ³ | 59.7 | 59.9 |
| 4Na ² O | 13.4 | 13.2 |

Sulfate ferreux et chromate d'ammonium. — En ajoutant du chromate d'ammonium au sulfate ferreux, le précipité qui se forme au début se dissout trop vite dans le liquide pour qu'il soit possible d'obtenir des composés identiques; après d'infructueuses tentatives, j'ai dû renoncer à séparer ce corps. La solution précipite des sulfates basiques par le temps, par addition d'eau ou par la chaleur.

En présence d'un excès de chromate d'ammonium, on peut facilement isoler un chromate E de formule



qui retient encore dans l'air sec 25 0/0 d'eau.

2° CHROMATES DÉRIVÉS DES SELS FERRIQUES.

J'ai employé le chlorure ferrique pur, sans excès d'acide, l'acide chromique et les différents chromates alcalins.

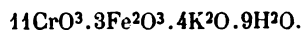
1° *Chlorure ferrique et acide chromique.* — Le mélange des deux solutions concentrées ne donne lieu à froid à aucun précipité, et il n'est intéressant que parce qu'il constitue une excellente solution pour l'absorption des rayons orangés du spectre. Il n'a pas été possible de séparer des chromates purs de ce mélange.

2° *Chlorure ferrique et chromate neutre de potassium.* — Deux cas peuvent se présenter : α -excès de chlorure ferrique; β -excès de chromate potassique.

α -*Excès de chlorure ferrique.* — En lançant peu à peu à froid du chromate de potassium dans une solution saturée de chlorure ferrique, il se forme au début un précipité qui se dissout par simple agitation au sein de la liqueur ferrique. Le liquide devient de plus en plus rouge, et il arrive un moment où le précipité refuse de se dissoudre. Au bout de quelques jours, cette solution, saturée pour ainsi dire de chromate de potassium, laisse déposer des cristaux rouges, visibles à l'œil nu, qui se déposent de préférence sur les parois du vase à précipitation où se fait l'opération.

On les sépare du liquide, on lave rapidement à l'eau froide, puis à l'alcool, enfin à l'éther. Ils se présentent sous la forme de prismes

hexagonaux rouge rubis. Ils sont assez rapidement attaqués par l'eau chaude et solubles dans les acides dilués. L'analyse faite sur le produit séché à l'air assigne à ce corps la formule (chromate F) :



| | Analyse. | Théorie. | Analyse
(calculé anhydre). |
|---------------------------------------|----------|----------|-------------------------------|
| 11CrO ₃ | 52.1 | 51.9 | 56.5 |
| 3Fe ₂ O ₃ | 22.2 | 22.5 | 24.0 |
| 4K ₂ O..... | 17.9 | 17.7 | 19.4 |
| 9H ₂ O (par diff.)..... | 7.7 | 7.6 | » |

β-Excès de chromate de potassium. — On mélange à froid deux solutions saturées de chlorure ferrique et de chromate de potassium, de manière à ce qu'il y ait un grand excès de ce dernier. Il se forme ainsi un précipité jaune orangé nettement microcristallin. Ce précipité est lavé rapidement suivant la pratique déjà indiquée. Si on se contente de bien exprimer le précipité à travers des toiles fines ou du papier filtré non pelucheux, on obtient les mêmes résultats à l'analyse, avec cette seule différence que le précipité simplement pressé contient plus d'eau, après séchage complet à l'air, que celui traité par l'alcool et séché dans les mêmes conditions : l'alcool agit donc ici comme déshydratant.

Cette expérience montre aussi que l'on peut facilement procéder aux lavages sans que le produit perde du chrome. La formule de ce corps (chromate G), déduite des analyses, est :

(1) $9\text{CrO}_3.2\text{Fe}_2\text{O}_3.6\text{K}_2\text{O}.10\text{H}_2\text{O}$ pour le produit pressé.

(2) $9\text{CrO}_3.2\text{Fe}_2\text{O}_3.6\text{K}_2\text{O}.6\text{H}_2\text{O}$ pour le produit traité par l'alcool.

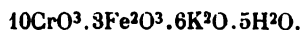
| | Analyses
(calculé anhydre). | | |
|---------------------------------------|--------------------------------|------------------|----------|
| | Pressé. | lavé à l'alcool. | Théorie. |
| 9CrO ₃ | 50.9 | 50.8 | 50.4 |
| 2Fe ₂ O ₃ | 17.0 | 17.1 | 17.8 |
| 5K ₂ O..... | 32.0 | 32.0 | 31.6 |

Pour l'eau on obtient :

| | Chromate | | Théorie | |
|--------------|----------|-------|--------------------------|-------------------------|
| | pressé. | lavé. | pour 10H ₂ O. | pour 6H ₂ O. |
| Eau 0/0..... | 9.3 | 6.5 | 9.2 | 6.6 |

Quand il existe un petit excès de chlorure ferrique (insuffisant cependant pour redissoudre le chromate formé) le précipité cristallin obtenu a une composition un peu différente et est un peu plus basique.

Il correspond alors à la formule (Chromate H).



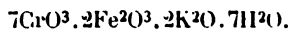
| | Analyse. | Théorie. | Analyse
(calculé anhydre). |
|---------------------------------------|----------|----------|-------------------------------|
| 10CrO ₃ | 46.6 | 46.8 | 48.6 |
| 3Fe ₂ O ₃ | 22.3 | 22.5 | 23.3 |
| 6K ₂ O..... | 20.9 | 20.4 | 28.0 |
| 5H ₂ O (par diff.)..... | 4.2 | 4.2 | " |

On voit donc que ce second chromate renferme plus de 6 0/0 d'oxyde ferrique que le premier. Sur les cinq molécules d'eau qu'il renferme, après séchage à l'air sec, trois se dégagent à 110°.

Ces différents chromates ont été obtenus à froid. Si l'on opère à chaud, en chauffant par exemple le liquide saturé de chromate de potassium qui nous a fourni le chromate F, ou bien si l'on précipite à chaud le chlorure ferrique par le chromate neutre de potassium, on obtient des chromates diversement colorés, plus ou moins basiques et dont la composition varie avec le temps de chauffe, la concentration des liqueurs, etc. Leur étude offre donc peu d'intérêt.

3° *Chlorure ferrique et dichromate de potassium à froid.* — Le chlorure ferrique et le dichromate de potassium m'ont fourni plusieurs chromates dont l'un, préparé par une autre méthode, avait déjà été décrit.

α. — Quand on mélange à volumes égaux deux solutions saturées de chlorure ferrique et de dichromate il ne se forme aucun précipité ; le liquide devient plus foncé ; mais après quelques jours les parois du vase se tapissent de beaux cristaux hexagonaux rouge rubis. Ces cristaux séparés des eaux mères, rapidement lavés et séchés à l'air donnent à l'analyse des nombres correspondant à la formule (Chromate I) :



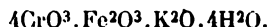
| | Analyse
(moyenne). | Théorie. | Analyse
(calculé anhydre). |
|---------------------------------------|-----------------------|----------|-------------------------------|
| 7CrO ₃ | 52.2 | 52.4 | 57.8 |
| 2Fe ₂ O ₃ | 23.6 | 23.9 | 26.1 |
| 2K ₂ O..... | 14.4 | 14.1 | 15.9 |
| 7H ₂ O..... | 9.8 | 9.4 | " |

Les cristaux sont rouge rubis ; la poudre orangée ; l'eau froide l'attaque lentement ; l'eau chaude rapidement et la solution renferme du dichromate de potassium, sans chromate neutre.

β. — Avec un grand excès de dichromate de potassium, au bout

de quelques jours on obtient de même des cristaux rouges, mais de composition différente. C'est le chromate ferrico-potassique que Hensgen a obtenu par dissolution dans l'acide chlorhydrique du précipité formé par le chromate neutre de potassium dans le chlorure ferrique (1).

Ce sel a pour formule (Chromate J) :



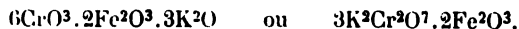
J'ai obtenu comme moyenne de deux analyses concordantes :

| | Analyse. | Théorie. | Analyse
(calculé anhydre). |
|--------------------------------------|----------|----------|-------------------------------|
| 4CrO ₃ | 55.2 | 55.1 | 61.1 |
| Fe ₂ O ₃ | 22.3 | 22.0 | 24.4 |
| K ₂ O | 12.5 | 12.9 | 14.4 |
| 4H ₂ O (par diff.) | 10.0 | 9.9 | " |

v. — En présence d'un grand excès de chlorure ferrique et avant que le chromate I ne se dépose, il se forme de grands cristaux orangés qui rapidement essorés répondent aux propriétés et à la formule du *Chlorochromate de potassium* CrO₃.KCl. Ces cristaux sont légèrement impurs.

| | Analyse. | | Théorie. |
|-----------|----------|------|----------|
| Cl. | 18.4 | " | 20.3 |
| KCl. | " | 12.1 | 12.4 |

2. — J'ai obtenu enfin un autre chromate ferrico-potassique cristallisé par le procédé du tube fêlé : à l'intérieur d'un vase à précipitation chaude présentant une fêlure verticale on verse une solution saturée à froid de dichromate de potassium ; ce verre plonge dans un autre renfermant une solution saturée de chlorure ferrique ; au bout de plusieurs semaines on observe la formation de cristaux prismatiques rouges très bien formés. Ces cristaux sont anhydres et répondent à la formule :



Ce qui en ferait une combinaison d'oxyde ferrique et de dichromate de potassium :

| | Analyse. | Théorie. |
|---------------------------------------|----------|----------|
| 6CrO ₃ | 50.5 | 50.0 |
| 2Fe ₂ O ₃ | 26.1 | 26.6 |
| 3K ₂ O | 23.1 | 23.5 |

(1) C. HENSGEN, *D. ch. G.*, 1879.

4° *Chlorure ferrique et dichromate de potassium à chaud.* —

Si l'on fait bouillir plusieurs heures du chlorure ferrique avec un excès de dichromate de potassium on obtient un chromate jaune orangé, connu en peinture sous le nom de jaune sidérin ou de Kletzinski (1). La formule n'en a pas été donnée et de plus il est décrit comme ayant une couleur jaune très vive. Quelles que soient les proportions des deux sels je n'ai pu obtenir que des chromates orangés.

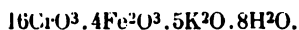
Voici les proportions que j'ai employées :

| | |
|--------------------------------|-------------------|
| Chlorure ferrique sublimé..... | 100 ^{gr} |
| Dichromate de potassium..... | 200 |
| Eau..... | 1000 |

On fait bouillir trois heures en remplaçant l'eau qui s'évapore. Le liquide qui surnage ne précipite plus par $K^2Cr^2O^7$; il y avait donc bien excès de celui-ci. On décante les eaux chromiques surnageant le précipité lourd formé. On lave rapidement à grande eau, puis à l'alcool et à l'éther. On laisse sécher à l'air.

Ce précipité cristallin se montrait, après agitation dans l'eau, sous deux aspects : une partie légère et une partie plus lourde. L'analyse a démontré l'identité de ces deux fractions.

La formule de ce chromate est (Chromate L) :



C'est-à-dire qu'il se rapproche du chromate de Hensgen.

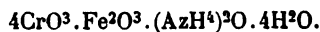
| Analyse. | | | | |
|--------------------------|-------------------------|-------------------------|----------|-------------------------------|
| | Chromate
plus dense. | Chromate
plus léger. | Théorie. | Analyse
(calculé anhydre). |
| $16CrO^3$ | " | 55.4 | 56.0 | 58.3 |
| $4Fe^2O^3$ | 22.9 | 22.9 | 22.4 | 24.1 |
| $5K^2O$ | 16.4 | 16.6 | 16.4 | 17.4 |
| $8H^2O$ (par diff.)..... | " | 5.1 | 5.0 | " |

Les eaux-mères de ce chromate, très riches en dichromate de potassium, laissent déposer, après plusieurs jours, des cristaux rouges déjà décrits, du chromate J (sel de Hensgen).

5° *Chlorure ferrique et dichromate d'ammonium.* — En mélangeant à froid les deux solutions saturées on obtient après plusieurs jours de belles croûtes cristallines dont la composition répond

(1) GUIGNET, Fabrication des couleurs (*Encycl. chim.*), p. 105.

exactement au sel que Hensgen a obtenu par un autre procédé (1).
Ce chromate a pour formule :



| | Analyse. | Théorie. |
|--|----------|----------|
| 4CrO_3 | 58.8 | 58.4 |
| Fe_2O_3 | 23.4 | 23.4 |
| $(\text{AzH}^4)^2\text{O}$ | 7.5 | 7.6 |
| $4\text{H}_2\text{O}$ (par diff.)..... | 10.3 | 10.5 |

On obtient de même des chromates basiques de fer en traitant le chlorure ferrique par les chromates neutres de sodium et d'ammonium. Leur étude ne pouvait offrir un grand intérêt, aussi ai-je simplement vérifié par des analyses qualificatives que les phénomènes étaient de même ordre.

Résumons notre étude et cherchons à faire quelques rapprochements. J'ai obtenu et analysé 13 chromates dont deux seulement étaient connus.

Tous ces chromates sont doubles ; je n'ai jamais obtenu de chromate où le fer figurât seul, de plus ce métal s'y trouve toujours à l'état d'oxyde ferrique. Les chromates ferreux n'existent pas ; en général ils sont hydratés. Ils sont tous colorés, leur nuance est variable du rouge au jaune en passant par les tons bruns.

Afin de permettre la comparaison des différents chromates obtenus avec les sels de potassium j'ai calculé leur composition, d'après les analyses, comme s'ils étaient anhydres. Le tableau suivant résume ces calculs :

| | SULFATE FERREUX
et chromate neutre. | | | CHLORURE FERRIQUE
et chromate neutre. | | | CHLORURE FERRIQUE
et dichromate de potassium. | | | |
|-------------------------------|--|---------------------|---------------------|--|--------------------------|--------------------|--|--------------------|---------|--------------------|
| | Sel A. | Sel B. | Sel C. | Sel F. | Sel G. | Sel H. | Sel I. | Sel J. | Sel K. | Sel L. |
| CrO_3 | 13.7 | 31.9 | 38.0 | 56.5 | 50.8 | 48.6 | 57.8 | 61.1 | 50.5 | 58.3 |
| Fe_2O_3 | 65.9 | 37.6 | 36.4 | 21.0 | 17.1 | 23.3 | 26.1 | 24.1 | 26.1 | 24.1 |
| K_2O | 20.3 | 30.4 | 25.6 | 19.4 | 32.0 | 28.0 | 15.9 | 14.4 | 23.1 | 17.4 |
| Eau | 30 H ² O | 20 H ² O | 40 H ² O | 9 H ² O | 6 ou 10 H ² O | 5 H ² O | 7 H ² O | 4 H ² O | anhydre | 8 H ² O |

On voit que les chromates dérivés des sels ferreux sont moins riches en chrome que ceux dérivés des sels ferriques et parmi ces derniers ceux qui proviennent du dichromate sont les plus riches.

(1) *Loc. cit.*

La teneur en oxyde ferrique est plus grande dans les chromates dérivés des sels ferreux et pour les chromates fournis par le chlorure ferrique elle oscille entre 23 et 26 0/0.

Les chromates de fer forment donc une série parallèle à celles des sulfates basiques du même métal.

Tous ces chromates sont susceptibles d'applications comme couleurs de céramique ; les essais que j'ai entrepris dans cette voie, sur la faïence stannifère, me font espérer quelques résultats intéressants.

Analyses. — Il nous reste à indiquer les méthodes d'analyses employées. J'ai essayé différents procédés pour la séparation de l'oxyde de fer et de l'acide chromique. Les uns sont très longs et sujets à un certain nombre d'erreurs (par exemple le procédé par fusion avec le nitre).

J'ai employé aussi la méthode proposée par M. A. Carnot (1). Pour cela les chromates sont dissous dans l'acide chlorhydrique, réduits par l'alcool et la solution de chlorure chromique transformée en chromate par l'eau oxygénée en liqueur ammoniacale ; mais il faut répéter plusieurs fois l'oxydation, c'est-à-dire redissoudre le précipité d'hydrate ferrique, encore mélangé d'hydrate chromique et réoxyder par l'eau oxygénée. La grande dilution qui en résulte présente des inconvénients quand il faut en outre doser les sels alcalins. Cependant j'ai obtenu ainsi de très bons résultats.

La méthode que j'ai surtout employée est très simple :

On dissout le chromate double dans l'acide chlorhydrique très dilué ; la dissolution peut se faire à chaud car dans ces conditions les chromates ne sont pas réduits par HCl (en l'absence d'alcool bien entendu) (2). On obtient donc une dissolution chlorhydrique où le chrome est à l'état de chromate ou d'acide chromique ; le fer est à l'état de chlorure ainsi que les métaux alcalins. On ajoute un excès d'ammoniaque ; il se forme un précipité d'hydrate ferrique ; on filtre, on lave, on calcine. Cet oxyde de fer s'est toujours montré exempt de chrome après fusion avec le nitre ce qui prouve que l'acide chlorhydrique dilué ne réduit pas l'acide chromique.

Les eaux de lavage concentrées contiennent l'acide chromique ou les chromates alcalins ; on les réduit par l'alcool et l'acide

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1889, p. 275

(2) Il y a là une question intéressante d'équilibre chimique sur laquelle je compte revenir sous peu.

chlorhydrique ou mieux par l'eau oxygénée en solution acide (M. A. Carnot). On précipite l'hydrate de chrome par l'ammoniaque (dans le cas de H^2O^2 il faut faire passer quelques bulles d'acide sulfhydrique pour que la précipitation du chrome soit totale). Après filtration de l'oxyde de chrome, les eaux mères fournissent les sels alcalins à l'état de chlorures.

Dans les cas où j'ai dû élucider s'il s'était formé des chromates de chrome, on procède d'une manière analogue pour déterminer l'acide chromique combiné à l'oxyde de chrome : dissolution dans l'acide chlorhydrique ou azotique dilué ; l'acide chromique reste dans la dissolution sous le même état. On ajoute de l'ammoniaque qui précipite l'hydrate de chrome (provenant de Cr^2O^3 combiné à l'acide chromique) mélangé à de l'hydrate de fer. La séparation de ces deux oxydes se fait par l'eau oxygénée ou le nitre. Les eaux ammoniacales filtrées qui contiennent l'acide chromique sont évaporées et réduites comme plus haut. C'est ainsi que j'ai vérifié qu'il ne se forme que des chromates de fer sans mélanges de chromates de chrome.

A propos des dosages du chrome une erreur s'est glissée récemment dans la traduction d'un mémoire de Frésenius (3). Il s'agit du dosage des métaux alcalino-terreux par l'emploi des chromates alcalins qui éliminent le baryum. On lit en note : « Il est nécessaire de se débarrasser d'abord du chrome : pour cela *il suffit de filtrer après addition d'ammoniaque* et dans la liqueur filtrée ajouter le carbonate alcalin ».

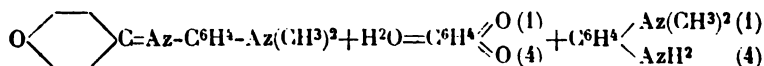
Qu'il me soit permis de faire remarquer : 1° Que l'élimination du chrome, qui existe dans les liqueurs à l'état de *Chromate alcalin*, est absolument inutile car ainsi que je l'ai vérifié, dans des analyses de célestine, un mélange de sels de strontium et de calcium, pas trop concentré, additionné de chromate d'ammonium ou de potassium ne donne lieu à aucun précipité de chromate, de plus l'addition subséquente d'ammoniaque et de carbonate d'ammonium a pour effet (comme le dit du reste Frésenius) de précipiter des *carbonates* et non des *chromates*. 2° En admettant même, ce qui n'est pas, que le chromate alcalin soit nuisible, l'élimination ne saurait s'en faire par l'ammoniaque qui n'exerce aucune action sur les chromates alcalins.

[Travail fait au laboratoire de chimie de l'École industrielle de Coimbra (Portugal)].

(3) *Bull. Soc. chim.*, 5 mars 1894, p. 308.

N° 216. — Méthode de préparation des paraquinones au moyen des indophénols ; par M. P. H. BAYRAC.

Dans une précédente note, j'ai fait connaître que les acides minéraux détruisaient les indophénols. L'action de l'acide sulfurique est très nette et peut s'exprimer par l'équation suivante. Si nous prenons, par exemple, l'indophénol du phénol ordinaire, on a :



Avec les autres indophénols, l'action est la même. On obtient la quinone correspondante en même temps que de la para-amidodiméthylaniline. Sur cette réaction, j'ai basé une nouvelle méthode de préparation des quinones.

On pulvérise finement 10 grammes de l'indophénol correspondant à la quinone à préparer. Sur la poudre placée dans un ballon à long col, on verse 50 grammes d'eau, on agite, puis peu à peu on fait tomber 20 grammes d'acide sulfurique pur. On bouche le col du ballon avec un bouchon portant latéralement une légère encoche, et on agite le contenu.

La réaction ne tarde pas à se faire ; elle est facilitée par la chaleur dégagée par l'addition de l'acide sulfurique à l'eau.

On laisse refroidir la liqueur et on l'épuise à l'éther. Puis la solution éthérée, versée dans un ballon de 1 litre, est évaporée au moyen d'un courant d'air. Enfin, après l'évaporation de l'éther, on met le ballon en communication, d'une part avec un réfrigérant et un récipient refroidis, et d'autre part avec un ballon producteur de vapeur d'eau. Celle-ci entraîne très facilement la quinone que l'on retrouve pure dans le récipient.

On enlève la quinone dissoute dans l'eau au moyen de l'éther ; mais la plus grande partie est insoluble dans l'eau et se retrouve au fond du récipient sous forme d'une poudre cristalline que l'on peut, s'il est nécessaire, faire cristalliser plus complètement dans un mélange d'alcool et d'éther.

L'opération est très simple et permet de préparer très rapidement les quinones pures. Avec les indophénols du paraxylénol, du carvacrol, du thymol, le rendement en quinone est *théorique*. La scission de ces corps, sous l'influence de l'acide sulfurique, est presque immédiate.

Avec l'indophénol du phénol ordinaire, le rendement est d'environ 80 0/0.

Avec les indophénols des crésylols ortho et méta, le rendement est un peu plus faible, 65 0/0 environ ; l'indophénol méta se décompose plus facilement que l'ortho.

Il semble que le nombre des groupements fixés au noyau phénolique donne de l'instabilité à l'indophénol.

N° 217. — Sur une nouvelle quinone : l'éthylbenzoquinone ;
par **M. H. P. BAYRAC.**

Dans une précédente note, j'ai fait connaître une méthode générale de préparation des quinones au moyen des indophénols.

Cette méthode m'a permis de préparer l'éthylbenzoquinone, inconnue jusqu'ici, en partant de l'indophénol de l'orthoéthylphénol. Les rendements en quinone pure sont d'environ 50 0/0.

Ce corps se présente sous forme de lamelles brillantes jaune d'or, ou par cristallisation dans l'éther, sous forme de longues aiguilles prismatiques. Il possède une odeur très forte, il irrite les yeux, provoque l'éternuement. Il se volatilise très facilement à la température ordinaire. Cette extrême volatilité est en partie cause du rendement relativement faible en quinone quand on part de l'indophénol.

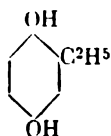
L'éthylbenzoquinone fond à 38°,2. Elle se dissout fort peu dans l'eau froide, beaucoup plus dans l'eau chaude ; elle est très soluble dans l'éther, un peu moins dans l'alcool.

Analyse.

| | | <i>Théorie.</i> |
|-------------------|-------|-----------------|
| Carbone 0/0. | 70.33 | 70.60 |
| Hydrogène..... | 5.78 | 5.90 |
| Oxygène..... | 23.89 | 23.50 |

L'anhydride sulfureux et le bisulfite de sodium réduisent l'éthylbenzoquinone et la transforment en une hydroquinone qui se présente, suivant le dissolvant dans lequel elle a cristallisé, en aiguilles prismatiques ou en lamelles brillantes blanches fusibles à 112-113°. Ce corps est soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther. Il se sublime légèrement.

C'est un di-phénol homologue supérieur de la toluhydroquinone et qui doit avoir la constitution



Les oxydants transforment facilement ce phénol en éthylbenzoquinone.

Ses solutions aqueuses, traitées par les alcalis, deviennent rapidement brun rouge.

Analyse.

| | | Théorie. |
|---------------------|-------|-----------------|
| Carbone 0/0. | 69.42 | 69.56 |
| Hydrogène 0/0. | 7.15 | 7.24 |
| Oxygène 0/0. | 23.43 | 23.20 |

N° 218. — Sur une série d'indophénols. Méthode générale de préparation ; par M. H. P. BAYRAC.

En faisant réagir sur le phénol en solution alcaline ou sur l' α -naphтол du chlorhydrate de paranitrosodiméthylaniline en présence d'un réducteur zinc ou glucose, etc., puis oxydant le produit obtenu, MM. Kœchlin et Witt obtinrent, en 1881, deux matières colorantes bleues qu'ils appelèrent indophénols. Ces deux corps furent employés en teinture.

Depuis cette découverte, il n'a jamais été préparé que l'indophénol du thymol (Bayrac, *Bull. Soc. Chim.*, 1892, p. 97).

Le procédé indiqué ci-dessus et celui qui consiste à faire réagir les deux corps, phénol et chlorhydrate de paranitrosodiméthylaniline en solution alcoolique, sans l'intermédiaire d'un réducteur, permettent d'obtenir, après un certain nombre de manipulations assez délicates, l'indophénol cristallisé. Quelques méthodes spéciales ont été utilisées pour la préparation des deux phénols industriels ; mais j'ai pu me convaincre qu'elles n'étaient pas générales.

En employant la première méthode, j'ai obtenu ainsi l'indophénol du thymol cristallisé en très beaux prismes ; mais le rendement est très faible, il ne dépasse pas 10 0/0. Le rendement est bien moins élevé encore avec l'autre méthode.

Dans un but que j'indiquerai un peu plus tard, j'ai cherché à préparer d'autres indophénols en partant des principaux phénols connus. J'ai étudié tous les détails que comporte la méthode générale donnée par MM. H. Kœchlin et Witt, et après pas mal d'essais infructueux, j'ai pu déterminer les conditions dans lesquelles il faut se placer pour obtenir facilement et avec de très beaux rendements les indophénols purs.

Le principe de cette méthode très générale consiste à faire réagir le chlorhydrate de paramidodiméthylaniline sur le phénol, non plus en solution alcaline, mais en solution acétique.

La prise d'essai du phénol que l'on veut transformer en indo-

phénol est égale aux deux dixièmes du poids moléculaire de ce phénol.

Dans un ballon de 5 à 6 litres, on dissout 37 grammes de chlorhydrate de paranitrosodiméthylaniline dans 4 litres d'eau; on porte le tout à 40-42°, puis on ajoute par petites portions 50 grammes environ de poudre de zinc, tout en agitant vivement le ballon après chaque addition. Si la poudre est bonne, la réduction sera complète au bout d'un quart d'heure ou vingt minutes. Ce point atteint, on refroidit le ballon, puis on filtre la solution *froide* au-dessus d'une terrine contenant le phénol dissous dans l'acide acétique glacial. On agite constamment.

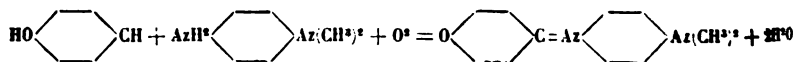
Lorsque tout le liquide est passé dans la terrine, on lave le résidu du ballon et du filtre avec un peu d'eau, on réunit les eaux de lavage filtrées au liquide de la terrine, et enfin on ajoute à ce dernier par portions une solution *froide* contenant 40 grammes de bichromate de potassium pour environ 1 litre d'eau.

On agite vivement pendant un quart d'heure; l'indophénol se forme et se précipite. On le recueille, puis on le délaye dans 5 à 6 litres d'eau, et on abandonne pendant environ vingt-quatre heures. On le recueille de nouveau et on le dessèche sur des moules en plâtre. Ainsi préparé, il est presque pur. Pour l'obtenir bien cristallisé, il est nécessaire d'enlever quelques impuretés plus solubles dans l'alcool. Pour cela, on le met en contact pendant environ un quart d'heure avec 20 fois son poids d'alcool à 60°, on filtre et on dissout enfin l'indophénol pur resté sur le filtre dans une quantité suffisante d'alcool à 95°, et on fait cristalliser.

Si le phénol employé pour la préparation de l'indophénol est pur, on obtient sûrement par cette méthode l'indophénol pur avec des rendements de 60 0/0 environ.

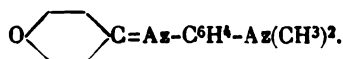
C'est ainsi que j'ai préparé tous les indophénols que je me propose de faire connaître dans cette note.

L'équation de formation de ces composés est très simple; on a avec le phénol ordinaire, par exemple :



Cette réaction explique bien la constitution des indophénols, d'après Richard Möhlau. L'indophénol du phénol ordinaire est un dérivé de la benzoquinone-imide, et les indophénols que je vais faire connaître sont les dérivés des quinone-imides correspondantes.

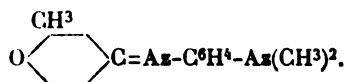
Indophénol du phénol ordinaire (benzoquinonediméthylanilimide)



— On dissout le phénol synthétique dans 50 grammes d'acide acétique glacial, et on opère comme il est dit dans la méthode générale que je viens d'exposer. On obtient, avec les quantités indiquées dans cette méthode, environ 30 grammes de produit pur. Ce corps se présente sous forme d'aiguilles d'un gris d'acier qui, d'après mes déterminations, fondent à 133-134°. Elles contiennent 0,5 molécule d'eau (Richard, Möhlau, t. 16, p. 2851 ; t. 18, p. 2917) qu'elles perdent à 100° en fonçant en couleur.

Cet indophénol a été préparé industriellement par MM. H. Kœchlin et Witt sous forme d'une pâte plus ou moins pure. C'est Möhlau qui, le premier, l'a obtenu en cristaux.

Indophénols des crésylols ortho et méta (toluquinonediméthylanilimide). — Avec l'orthocrésylol, on obtient le corps



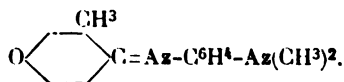
Pour le préparer, on dissout l'orthocrésylol pur dans 50 grammes d'acide acétique glacial. On obtient environ 35 grammes de produit pur.

Cet indophénol se présente sous forme de cristaux à reflets verdâtres constitués par des lames rhombiques allongées en forme d'aiguilles groupées en dendrites qui fondent à 123°.

Analyse.

| | |
|--------------------------|--------------------|
| Matière | 0gr, 34 |
| Azote en volume | 34cc, 2 |
| Pression | 755mm, 8 |
| Température | 21° |
| | <i>Théorie.</i> |
| Azote en poids 0/0 | 11.561 11.647 |

Le crésylol méta donne l'indophénol isomère du précédent :



On dissout le crésylol méta pur dans 50 grammes d'acide acétique. Le rendement est à peu près le même que précédemment.

Ce corps se présente sous forme de prismes à reflet jaune d'or, fondant à 117-118°.

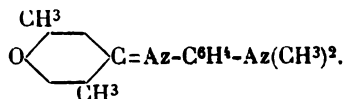
Analyse.

| | |
|----------------------|-----------------------|
| Matière | 0 ^{gr} , 295 |
| Azote en volume..... | 28 ^{cc} , 2 |
| Pression..... | 755 ^{mm} , 8 |
| Température | 21° |

Trouvé.

| | | |
|-------------------------|-------|--------|
| Azote en poids 0/0..... | 11.51 | 11.559 |
|-------------------------|-------|--------|

Indophénol du xylénol para ($\text{C}^6\text{H}^3\text{CH}^3\text{CH}^3\cdot\text{OH}$) (paraxyloquinone-
1 4 2,3
diméthylanilimide)



— Le paraxylnol est dissous dans 350 grammes d'acide acétique glacial. On obtient environ 40 grammes de produit pur.

Cet indophénol se présente sous forme de lamelles allongées de couleur brun rougeâtre fondant à 125-126°.

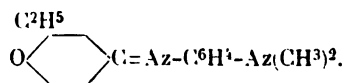
Analyse.

| | |
|----------------------|----------------------|
| Matière | 0 ^{gr} , 32 |
| Azote en volume..... | 29 ^{cc} |
| Pression..... | 759 ^{mm} |
| Température | 20° |

Théorie.

| | | |
|-------------------------|-------|-------|
| Azote en poids 0/0..... | 11.07 | 10.96 |
|-------------------------|-------|-------|

Indophénol de l'orthoéthylphénol (éthylbenzoquinonediméthylanilimide)



— L'orthoéthylphénol a été préparé synthétiquement par la méthode de MM. Béhal et Choay.

On le dissout dans 60 grammes d'acide acétique glacial et on agite vivement le mélange de chlorhydrate de para-amidodiméthylaniline pendant une heure. On obtient environ 50 grammes de produit pur.

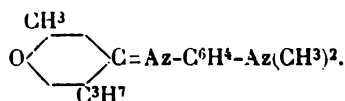
Cet indophénol cristallise en très beaux cristaux constitués à peu près comme l'indophénol de l'orthocrésylol : grandes lames rhom-

biques allongées groupées en dendrites à reflets jaune d'or fondant à 83-84°.

Analyse.

| | |
|-------------------------|-------------------|
| Matière | 0gr,8 |
| Azote en volume..... | 27 ^{cc} |
| Pression..... | 761 ^{mm} |
| Température | 21°,5 |
| | Théorie. |
| Azote en poids 0/0..... | 11.002 10.96 |

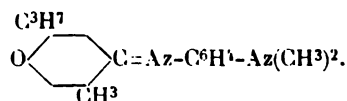
Indophénols du thymol et du carvacrol (thymoquinonediméthyl-anilimide). — 1° Avec le thymol on obtient le corps à constitution



Pour préparer cet indophénol, on dissout le thymol pur dans 500 grammes d'acide acétique glacial, et on a soin d'agiter vivement et pendant longtemps le mélange de la solution acétique et de chlorhydrate de para-amidodiméthylaniline.

J'ai déjà étudié ce corps dans une note antérieure (*Bull. Soc. chim.*, 1892, p. 97).

2° Avec le carvacrol, on obtient l'isomère



On opère comme avec le thymol ; on obtient environ 45 grammes de produit pur.

Cet indophénol se présente sous forme de lamelles rhomboïdales qui sont des prismes déprimés du système triclinique, à reflet jaune d'or, fondant à 87-88°.

Analyse.

| | |
|-------------------------|---------------------|
| Matière | 0gr,342 |
| Azote en volume..... | 29 ^{cc} ,5 |
| Pression..... | 759 ^{mm} |
| Température..... | 18°,8 |
| | Théorie. |
| Azote en poids 0/0..... | 10.5 10.43 |

Remarque. — Tous ces indophénols possèdent un certain nombre de caractères physiques communs :

1° Ils cristallisent. Lorsque les cristaux obtenus sont mesurables, on reconnaît qu'ils appartiennent au système triclinique ;

2° Ils se conduisent de la même façon vis-à-vis des dissolvants.

Ils sont pour ainsi dire insolubles dans l'eau qu'ils colorent cependant en très beau bleu.

Avec l'éther, ils donnent une solution violette.

Avec le benzène, une solution bleu violacée.

Avec l'alcool, une solution d'un très beau bleu.

Avec la ligroïne, une solution rouge violacée.

Avec l'acide acétique, la solution est bleu verdâtre ;

3° Les acides minéraux détruisent ces corps, surtout s'ils sont concentrés et si on chauffe légèrement. Dans une prochaine note, j'étudierai l'action des acides minéraux.

**N° 249. — Essai sur la constitution de la céruléine ;
par M. Maurice PRUD'HOMME.**

J'ai montré en 1880 (*Bull. Soc. ind. de Mulhouse*, p. 435), que la céruléine, traitée par le chlorhydrate d'aniline en fusion, donne naissance à une nouvelle matière colorante, qui teint les mordants de fer et de chrome en vert bleuâtre, et l'alumine en bleu pur.

La céruléine peut être condensée directement avec l'aniline. Le produit de la condensation est aussi une matière colorante, dont j'ai étudié le mode de formation et les propriétés. Un mélange d'une partie de céruléine et de trois à quatre parties d'aniline est chauffé dans une capsule, au bain-marie, et sans addition de déshydratant, jusqu'à ce que la masse paraisse bien sèche. On élimine les dernières traces d'aniline, en chauffant doucement vers 180°. Le corps se présente alors sous l'aspect d'une poudre violette, à reflets mordorés. L'augmentation de poids de la céruléine correspond à la fixation de 2 molécules d'aniline, avec élimination de 2 molécules d'eau.

Le nouveau corps est peu soluble dans l'alcool, l'acide acétique, etc., mais l'acide sulfurique concentré le dissout facilement, même à froid. L'addition d'eau donne une solution bleue, d'où les alcalis précipitent une base verte, se dissolvant très aisément dans les acides étendus avec une belle coloration bleue.

L'acétate de cette base teint assez bien le coton mordancé au tannin et à l'émétique en bleu verdâtre : la laine et surtout la soie se teignent bien en un bleu, qui pour la soie peut aller jusqu'au

noir. Malheureusement, la résistance au savon est insuffisante : la nuance tourne au vert, par suite de la mise en liberté de la base.

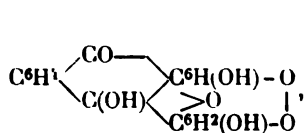
La base elle-même ne tire pas sur les mordants de fer, de chrome et d'alumine. Cette propriété négative montre que le nouveau corps n'est plus hydroxylé, que la condensation de l'aniline sur la céruléine s'est donc faite aux dépens des hydroxyles, et que *ceux-ci préexistaient dans la céruléine au nombre de deux*, puisqu'il s'est fixé 2 molécules d'aniline sur cette dernière.

Cette constatation de la présence de deux hydroxyles dans la molécule de la céruléine s'accorde avec ce que l'on sait sur les propriétés tinctoriales des matières colorantes oxycétoniques. La règle établie par MM. Liebermann et de Kostanecki, à savoir qu'elles ne tirent sur mordants que si deux hydroxyles sont en *ortho*, vis-à-vis l'un de l'autre, implique déjà l'existence de plus d'un hydroxyle.

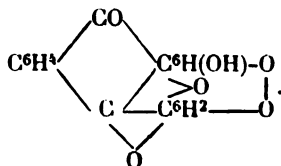
On ne connaît, en fait de matières colorantes à un seul hydroxyle tirant sur mordants, que les oxyquinones (1) dans lesquels l'hydroxyle remplit la condition d'être en *ortho* par rapport à l'un des oxygènes quinoniques, et les oxyquinoléines (2), où l'azote est dans une position spéciale, en *péri* vis-à-vis de l'hydroxyle. Encore, les premières ne teignent-elles que faiblement les mordants : les composés qui renferment deux fois le groupement $\begin{matrix} \text{O} \\ \text{OH} \end{matrix} \begin{matrix} (1) \\ (2) \end{matrix}$, sont des matières colorantes notablement plus fortes.

Cette remarque a son importance, car la galléine et la céruléine pourraient être considérées comme renfermant deux noyaux oxyquinoniques, et elles teignent très bien les mordants.

La formule de constitution proposée par M. Buschka pour la céruléine, considérée comme un dérivé du phényloxanthranol, renferme bien deux hydroxyles ; mais la formule brute $\text{C}^{20}\text{H}^{10}\text{O}^7$, est identique à celle de la galléine. Depuis, on a reconnu que la transformation de la galléine en céruléine, sous l'action de l'acide sulfurique vers 200°, donnait lieu au départ d'une molécule de H^2O , et modifié la formule de constitution de M. Buschka :



(Formule de M. Buschka).



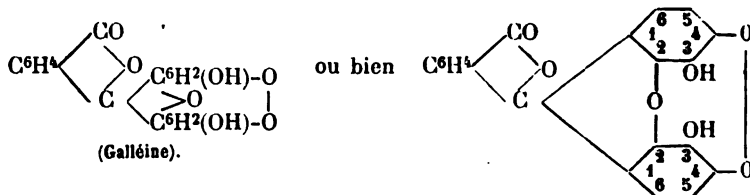
(Nouvelle formule).

(1) DE KOSTANECKI, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 2, p. 566.

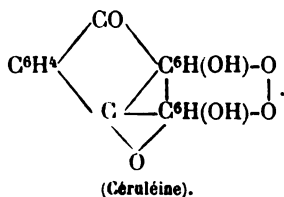
(2) NOELTING et TRAUTMANN, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 5, p. 227.

Mais cette nouvelle formule de la céruléine ne comporte qu'un seul hydroxyle.

Nous aurons recours à la formule de la galléine, pour déterminer celle de la céruléine :



Si l'on admet, ce qui semble assez naturel, que la formation de H_2O se fasse aux dépens de l'oxygène, dans la position (2-2), et des deux hydrogènes en (6), on arrive pour la céruléine à la formule :



qui remplit bien la condition de renfermer deux hydroxyles, et représente en même temps un dérivé du phényloxanthranol.

(Laboratoire de M. Schützenberger, au Collège de France.)

**N° 220. — Sur le chlorhydro-sulfate de quinine ;
par M. Charles LEPIERRE.**

Le chlorhydro-sulfate de quinine a été découvert par M. Grimaux (1). M. Marty (2) a publié récemment que ce sel ne constituait pas une espèce définie, mais un mélange. M. Grimaux a été justement étonné de cette assertion, et M. Marty a répondu que son affirmation se basait sur des expériences faites avec un produit commercial.

Qu'il me soit permis de faire connaître le résultat de mes expériences, qui datent de plus d'un an. Le sel de M. Grimaux m'avait semblé devoir jouer un rôle important en thérapeutique, par sa grande solubilité, pour les injections hypodermiques, surtout en Portugal, où les fièvres palustres sont permanentes en certaines provinces.

(1) *Bulletin de la Société chimique*, 1892. Mémoires, p. 819.

(2) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, août 1894.

J'ai donc repris l'étude de ce corps dans le but d'établir les meilleures conditions de préparation industrielle, et je n'ai pu que confirmer exactement les résultats de M. Grimaux, à part quelques petits détails secondaires sur la déshydratation du composé.

Il suffit donc de suivre mot à mot les indications de M. Grimaux, qui, du reste, sont d'accord avec la théorie et d'exécution facile.

On obtient, surtout si on opère sur d'assez grandes quantités de sulfate de quinine, des cristaux absolument homogènes de plusieurs centimètres de longueur.

J'ai fait l'analyse des produits obtenus à différents moments de la cristallisation, et tous m'ont donné les résultats exigés par la formule du chlorhydro-sulfate.

Quant à la solubilité, elle est bien celle indiquée : 1 partie de sel se dissout dans 1,1 partie d'eau distillée à froid ou tout au plus à 35°. Les solutions obtenues, absolument limpides, en flacons bouchés, ne cristallisent pas même après un an. Ceci, du reste, est d'accord avec la facile sursaturation de ces solutions.

On ne peut non plus alléguer la décomposition lente et spontanée des cristaux, car des solutions saturées faites avec un sel préparé depuis une dizaine de mois sont absolument limpides et restent ainsi même après une ébullition énergique.

Ainsi qu'un grand nombre de sels de quinine, le chlorhydro-sulfate absorbe peu à peu l'eau atmosphérique ; il faut donc le conserver en flacons bien bouchés.

Il est à souhaiter que ce sel, de préparation aisée, soit fabriqué en grand par les industriels français, car c'est, sans contredit, un de ceux dont l'emploi, pour les injections hypodermiques à haute dose, soit le plus à recommander (1).

N° 224. — Sur le dosage de l'azote total urinaire par le procédé Henninger ; par M. H.-P. BAYRAC.

Un des derniers numéros du *Bulletin de la Société chimique* (t. 44, p. 959) contient l'étude d'un procédé de dosage de l'azote total dans une urine, que l'auteur M. Moreigne attribue à MM. Petit et R. Monfet. Il s'agit d'une modification à la méthode Kjeldahl, qui consiste à dégager l'azote du sulfate d'ammoniaque, produit de la réaction de l'acide sulfurique sur l'azote organique, au moyen d'une solution d'hypobromite de sodium. L'erreur était d'autant plus facile à commettre que MM. Petit et Monfet ont présenté cette

(1) Ce sel est préparé en grand par la Société pour le traitement des quinquinas (ancienne Société Armet Delisle et C^{ie}). (V. de la R.)

modification comme nouvelle, à la Société de pharmacie de Paris (séance du 1^{er} mars 1893). Les auteurs de la note s'expriment ainsi (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, 15 mars 1893, p. 297) :

« Ayant eu à déterminer l'azote total d'un certain nombre d'urines, nous nous sommes adressés aux diverses méthodes connues, et le procédé qui nous a paru le plus rapide, tout en restant rigoureusement exact, est celui de Kjeldahl, auquel nous avons fait subir un certain nombre de modifications, qui le rendent excessivement pratique. Ces modifications ont trait, tant au mode opératoire lui-même qu'au dosage de l'azote, que nous exécutons volumétriquement.

« Nous nous sommes arrêtés à l'emploi de l'acide sulfurique fumant et du mercure métallique. Ce procédé repose sur les principes suivants :

« 1^o Transformation intégrale de l'azote urinaire et de l'azote organique en général, en sulfate d'ammoniaque ;

« 2^o Oxydation et mise en liberté de cet azote ammoniacal par une solution fortement concentrée et alcaline d'hypobromite ».

Suit le mode opératoire, qui d'ailleurs, a une ressemblance frappante avec celui que j'ai donné moi-même six ans auparavant (*Thèse de doctorat en médecine de la Faculté de Lyon*, année 1887, p. 58).

M. Moreigne reconnaît toutefois que le principe de la méthode a été donné avant MM. Petit et Monfét ; il fait connaître en effet, qu'un pareil procédé a été décrit par Kjeldahl-Borodine en 1888, et par Henninger en 1884. Mais il est difficile dans la note qu'il présente de reconnaître le véritable auteur de la méthode.

Je vais prouver que la modification apportée au procédé Kjeldahl appartient exclusivement à Henninger.

Voici en effet le mode opératoire donné par ce savant en 1884 (Communication à la Société de biologie) :

« 20 centimètres cubes d'urine (10 centimètres cubes si elle est concentrée) sont évaporés avec 5 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré dans une fiole en verre résistant (verre à base de potasse). Le résidu noir est ensuite graduellement chauffé à feu nu jusque vers le point d'ébullition de l'acide sulfurique ; il se dégage du gaz sulfureux et de l'acide carbonique, la masse devient de moins en moins foncée et finalement elle ne conserve qu'une teinte ambrée. Il suffit de une heure et demie à deux heures pour atteindre le résultat. On transvase alors le liquide dans une fiole jaugée de 50 centimètres cubes en s'aidant de petites quantités d'eau, on le sursature par de la soude qu'on a soin d'ajouter peu à peu en

refroidissant pour éviter une perte d'ammoniaque ; finalement on parfait avec de l'eau le volume de 50 centimètres cubes. On dose l'ammoniaque dans ce liquide au moyen de l'hypobromite de soude et en se servant d'un uréomètre quelconque.

« A cet effet on prélève 10 centimètres cubes de liquide alcalin, ce qui correspond à 4 ou 2 centimètres cubes d'urine primitive, on les introduit dans un uréomètre et on les traite par l'hypobromite. La quantité du liquide ammoniacal permet d'ailleurs de faire plusieurs déterminations de contrôle.

« Du volume de l'azote dégagé, on déduit son poids en décomposant dans le même appareil par l'hypobromite, une quantité connue de sulfate d'ammoniaque (5 centimètres cubes d'une solution à 18^{gr},856 par litre contenant exactement 0^{gr},02 d'azote), et de mesurer le volume d'azote dégagé. Une simple proportion donnera le poids de l'azote contenu dans 4 centimètres cubes ou 2 centimètres cubes d'urine ».

En 1887, ayant eu à faire beaucoup de dosages d'azote total dans les urines, j'employai ce procédé. Mes analyses me suggérèrent les observations suivantes (*loc. cit.*, p. 59) :

« 1° Il faut plus de deux heures de chauffage pour atteindre la fin de l'opération. Pour notre part, nous avons fait au moins trois cents de ces opérations et il nous a fallu chauffer en moyenne pendant cinq à six heures.

« 2° Si on sature complètement, comme le veut Henninger, la solution de sulfate d'ammoniaque obtenue, au moyen de la soude, on perd beaucoup d'ammoniaque en versant l'alcali, même en refroidissant le vase où se fait l'opération, même aussi en se servant d'une solution de soude très diluée ».

Je conseillai alors le mode opératoire suivant :

« 10 centimètres cubes d'urine sont additionnés de 5 centimètres cubes d'acide sulfurique pur ; le tout est chauffé au bain de sable dans de petits vases coniques en verre de bohême. Tout d'abord on chauffe fort peu, 80° à peine, jusqu'à ce que l'eau du mélange ait complètement disparu ; puis on adapte aux vases de tout petits entonnoirs et on augmente la température progressivement sans arriver cependant à un dégagement de fumées blanchâtres. La chaleur étant bien réglée on n'a pas à se préoccuper de l'opération qui n'exige aucune surveillance.

« Au bout de cinq à six heures la transformation est terminée, le liquide est blanc, légèrement jaunâtre. On laisse refroidir, puis on fait 50 centimètres cubes de liquide, lavant avec précaution les

vases avec de l'eau distillée. Ce liquide est décomposé dans l'uréomètre Yvon.

« Pour cela on fait passer 2^{cc},5 de la liqueur ammoniacale dans la partie inférieure de l'uréomètre, on lave la partie supérieure avec 2 centimètres cubes d'eau distillée que l'on réunit à la liqueur; puis le robinet étant bien bouché et le tube ne contenant pas d'air, on fait pénétrer dans cette deuxième portion 2 centimètres cubes d'une solution très concentrée de soude (calculée de façon qu'il y ait plus de soude qu'il en faut pour saturer l'acidité de la liqueur ammoniacale). On n'a plus qu'à ajouter alors le réactif hypobromite et à mesurer après refroidissement le volume d'azote dégagé.

« On évite les calculs en se servant comme le dit Henninger d'une solution sulfate d'ammoniaque (voir ci-dessus). »

J'ajoutai : « De cette façon il est absolument impossible de perdre une trace d'ammoniaque ; en outre le procédé devient plus expéditif, car il faut pas mal de temps pour saturer comme le veut Henninger le liquide ammoniacal. »

Que le lecteur veuille bien comparer le mode opératoire donné par Henninger (1884), par moi-même (1887), par MM. Petit et Monfet (*Journal de Pharmacie* du 15 mars 1893 ou *Bull. Soc. Chim.*, t. 44, p. 960) et il restera convaincu que la modification apportée au procédé Kjeldahl par ces derniers auteurs a été donnée bien avant eux et pour la première fois par Henninger.

La substitution à l'acide sulfurique ordinaire, d'acide fumant et de mercure pour diminuer le temps de la combustion ne change en rien le principe de la méthode, pas même le procédé opératoire. D'ailleurs, ce sont MM. Pflueger et Bolhand qui ont employé les premiers l'acide fumant (1886) dans le procédé Kjeldahl.

L'addition du mercure est aussi donnée dans tous les traités qui décrivent ce dernier procédé. Elle doit être supprimée, d'après M. Moreigne, car d'après cet auteur elle fausse complètement les résultats.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Application de la loi de Trouton aux alcools saturés de la série grasse; W. LOUGUININE (*C. R.*, t. 119, p. 645). — Dans un mémoire précédent (voir *Bulletin*), l'auteur a donné les chaleurs latentes de vaporisation de plusieurs alcools de la série grasse. Il a cherché si les nombres correspondaient à la loi empirique de Trouton, d'après laquelle le produit des poids moléculaires des substances, par leur chaleur latente de vaporisation, divisé par leur température d'ébullition, prise à partir du zéro absolu, doit avoir une valeur constante :

$$\frac{Mr}{T+t} = \text{const.}$$

Voici la table correspondant aux déterminations du mémoire cité.

| | M. | t. | r. | $\frac{Mr}{T+t}$ |
|---|----|--------|--------|------------------|
| 1. C^2H^6O | 46 | 78,3 | 201,42 | 26,37 |
| 2. $CH^3-CH^2-CH^2-OH$ | 60 | 96,96 | 164,07 | 26,61 |
| 3. $(CH^3)^2-CH-OH$... | 60 | 82,19 | 159,72 | 26,98 |
| 4. $\left. \begin{array}{l} CH^2-CH^2CH^3 \\ \\ CH^2-OH \end{array} \right\}$ | 74 | 116,48 | 138,18 | 26,25 |
| 5. $(C^3H^7)-CH^2OH$ | 74 | 107,67 | 136,16 | 26,47 |
| 6. Alc. amyl. de fermentation..... | 88 | 130,06 | 118,15 | 25,79 |
| 7. $\left. \begin{array}{l} (CH^3)^2 \\ \\ C^2H^5 \end{array} \right\} -COH$ | 88 | 102,08 | 110,37 | 25,90 |

Les températures d'ébullition indiquées correspondent à une pression assez basse, 750 millimètres environ.

Comme on le voit, la constante est à peu près égale à 26,34, moyenne des nombres obtenus, et la loi empirique de Trouton se trouve confirmée dans ce cas.

Il est remarquable que, pour l'eau, cette loi donne un nombre très voisin de celui qui a été obtenu pour les alcools gras saturés (25,86). D'un autre côté, les expériences faites par Robert Schiff, sur de nombreux éthers des divers acides gras, donnent pour

$\frac{Mr}{T+t}$ une valeur très différente, voisine de 21. Pour les hydrocar-

bures de la série aromatique, dont ce savant a également déterminé les chaleurs latentes de vaporisation, $\frac{Mr}{T+t}$ correspond à un nombre qui est à peu près le même pour toute la série et est un peu inférieur à celui qui a été donné pour les éthers (à peu près 20). MM. Berthelot et Ogier ont trouvé pour la chaleur latente de vaporisation de l'acide formique (*Ann. Chim. Phys.*, 5^e série, t. 23) le nombre 103,7, et M. Ogier pour celle de l'acide acétique 84,9 (*Ann. Chim. Phys.*, 5^e série, t. 30, p. 406). En introduisant ces nombres dans la formule de Trouton, on trouve que la constante pour l'acide formique est égale à 12,82, et pour l'acide acétique à 13,03.

Mais ces nombres se rapportent à la formation d'une vapeur qui se trouve en majeure partie à l'état de gaz bicondensés, tels que $(C^2H^4O^2)^2$. En y ajoutant les nombres trouvés par ces auteurs pour la transformation de l'acide acétique en gaz normal, soit +80,2, on aurait pour l'acide acétique 25,9, c'est-à-dire la même valeur que pour l'alcool, et l'acide formique doit subir une correction analogue.

On peut donc conclure que la valeur de $\frac{Mr}{T+t}$ varie d'un groupe de substances organiques à un autre. Mais la loi de Trouton n'en est pas moins intéressante, puisqu'elle permet de calculer la chaleur de vaporisation d'un terme d'une série quand on a déterminé celle d'un autre terme.

P. A.

Sur l'hydrate carbonique et la composition des hydrates de gaz; P. VILLARD (*C. R.* t. 119, p. 368). — L'hydrate carbonique découvert par Wroblewsky [*Bull.* (2) t. 37, p. 398] offre la plus grande ressemblance avec l'hydrate de protoxyde d'azote. Ces composés, à forte tension de dissociation, se détruisant sous la tension maxima du gaz à température peu élevée (+10 et +12), s'obtiennent dans les mêmes conditions. Leur formation est accompagnée de phénomènes rappelant la surfusion et qui paraissent constants pour les corps de ce genre.

La combinaison du gaz avec l'eau peut avoir lieu par simple compression dans des tubes non lavés, où la surfusion se produirait difficilement. Avec des tubes très propres et de l'eau exempte de poussières il n'en est plus ainsi, et l'agitation même, aidée par du mercure, reste sans effet parfois jusqu'à — 9°. L'introduction d'un cristal du composé fait cesser cet état de choses, mais n'est pas nécessaire : il suffit d'agiter l'eau et le gaz avec des corps solides,

tels que des fragments de platine, et on réussit alors bien au-dessus de 0°. Les résultats sont les mêmes avec de l'eau ayant contenu récemment de l'hydrate.

Une congélation même locale provoque toujours la réaction. Mais aucun des deux gaz ne se combine avec la glace : celle-ci ne paraît agir que comme corps froid, ou comme corps solide favorisant l'agitation, si elle est à 0°.

Au-dessous de 0°, les deux hydrates ne se décomposent pas sensiblement sous la pression ordinaire, sauf en présence d'eau liquide, dont ils ne font pas cesser la surfusion.

Leur forme cristalline est la même, et ils n'agissent ni l'un ni l'autre sur la lumière polarisée.

Les résultats obtenus en analysant l'hydrate carbonique par le procédé décrit à propos du protoxyde d'azote conduisent aux formules suivantes :



On peut donc admettre la formule $\text{CO}^2.6\text{H}^2\text{O}$, qui est semblable à celle de l'hydrate de protoxyde d'azote $\text{Az}^2\text{O},6\text{H}^2\text{O}$.

Les chaleurs de formation des deux composés sont les mêmes, soit 15 calories pour une molécule, en partant du gaz libre et de l'eau liquide. La chaleur de dissolution des hydrates, sous pression, est très sensiblement celle de fusion de l'eau combinée, et ce dernier résultat semble être une confirmation de la formule précédente.

Cette similitude de composition paraît être, non un fait isolé, mais plutôt l'expression d'une loi générale de la composition des hydrates de gaz, exception faite pour les hydracides qui peuvent former avec l'eau plusieurs composés définis parfois très établis.

En effet l'essai direct a montré que l'acide sulfureux, que le chlorure de méthyle donnent également des hydrates de composition $\text{M},6\text{H}^2\text{O}$.

Reprenant les analyses faites jusqu'à présent, l'auteur en fait la critique, ainsi M. Razeboom a décrit l'hydrate de l'acide sulfureux avec des quantités d'eau variant de 7,3 à 7,9 molécules. Mais la dessiccation des cristaux a pu être imparfaite, l'acide a pu s'oxyder, etc.

De même l'hydrate de chlore peut renfermer de l'acide chlorhydrique, etc.

P. A.

Sur l'existence de l'eau oxygénée dans les plantes ; A. RACH
(C. R. t. 119, p. 286). — Pour faire suite à ses recherches sur la décomposition de l'acide carbonique dans les plantes à chlorophylle,

recherches parues dans le *Moniteur scientifique* de 1893, p. 669, l'auteur voulait savoir si les plantes vertes renferment de l'eau oxygénée au moment de l'assimilation de l'acide carbonique. Il a cherché à s'assurer préalablement si les réactifs de l'eau oxygénée pouvaient être utilisés pour la recherche de cette substance dans les plantes. Or, aucun d'eux ne peut donner des résultats sûrs et incontestables, et dans l'état actuel de la science analytique, on a tout aussi peu de raisons d'affirmer que de nier l'existence de l'eau oxygénée dans les plantes.

P. A.

Étude des combinaisons de l'acide fluorhydrique avec l'eau; R. METZNER (*C. R.*, t. 119, p. 682). — On sait qu'on n'a pu, jusqu'à présent, modifier l'acide fluorhydrique anhydre, ni former un hydrate cristallisé.

L'acide anhydre ne se congèle pas à -70° dans le mélange d'acide carbonique solide et d'éther; si l'on ajoute de l'eau, de manière à avoir une liqueur contenant 70 0/0 d'acide anhydre, on constate qu'elle résiste également au froid de -70° ; mais si, par des additions d'eau successives, on arrive à l'acide pur du commerce (celui qu'employait l'auteur contenait 43,4 0/0 d'acide anhydre), on s'aperçoit que, vers -45° , il commence à se former, au fond du vase de platine dans lequel on opère, de petites masses dures opalines, dont le volume augmente lentement et qui envahissent graduellement tout le liquide: ce fait semble indiquer l'existence d'un ou de plusieurs hydrates d'acide fluorhydrique.

Si, dans l'acide à 70 0/0, refroidi vers -70° , on laisse tomber un peu de la masse solide précédente, celle-ci descend au fond et se dissout rapidement: la matière ne se congèle pas.

Avec un acide à 55 0/0, refroidi lentement jusque vers -45° , on voit le creuset se recouvrir d'une masse cristallisée transparente, tandis qu'à la surface flottent des parcelles cristallines qui s'accroissent et ne tardent pas à constituer des houppes très belles, formées de petits cristaux prismatiques tronqués au sommet; elles tombent au fond du liquide quand leur poids est devenu suffisant, mais le liquide ne se solidifie pas en entier: au bout d'un quart d'heure, il reste encore du liquide non congelé, et l'on peut alors extraire les cristaux et les sécher entre des plaques de mousse de platine préalablement refroidies à -50° . On détermine leur composition en les faisant tomber dans un poids connu d'eau et dosant le fluor par les méthodes connues. On reconnaît ainsi qu'ils contiennent exactement 52,3 0/0 d'acide anhydre, ce qui correspond à la formule $\text{HF} \cdot \text{H}^2\text{O}$.

Cet hydrate est d'ailleurs caractérisé par son point de fusion : si, en effet, on place un thermomètre paraffiné au milieu de la matière solide et qu'on laisse la fusion se faire tranquillement, la température se maintient à -35° avec une fixité remarquable pendant tout le temps que dure le changement d'état.

Les cristaux fument à l'air ; ils sont très solubles dans l'acide concentré et froid, ce qui explique comment il n'est pas possible de les préparer avec cet acide.

Leur densité n'a pas été mesurée ; mais on a vu qu'ils tombent au fond de l'acide concentré à 70 et à 55 0/0.

Il en est encore de même quand on les dépose dans de l'acide du commerce, qui correspond à peu près à $\text{HFl} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$, et dont la densité est 1,15 : leur densité est, par suite, supérieure à ce nombre.

Remarquons, en passant, que celle de l'acide anhydre étant 0,988 les mélanges d'eau et d'acide fluorhydrique présentent un maximum de contraction, auquel correspond peut-être l'hydrate à une molécule d'eau.

L'hydrate fondant à -35° est encore solide à cette température ; cependant il ne se sépare pas des liqueurs mères, dans lesquelles il reste en sursaturation jusqu'à une température bien inférieure : si, en effet, après avoir refroidi vers -60° un liquide contenant 70 0/0 d'acide anhydre, on lui ajoute de l'eau goutte à goutte en agitant de manière à éviter que la température ne s'élève, on ne voit rien se former tout d'abord ; mais, à un moment donné, la dernière goutte d'eau ajoutée donne naissance à quelques cristaux, et ceux-ci provoquent la cristallisation de proche en proche, si bien qu'on voit se former une quantité de houppes, qui deviennent encore plus nombreuses quand on agite le liquide pour favoriser son contact avec les cristaux déjà formés. Il y a là un phénomène bien net de sursaturation de l'hydrate ; d'ailleurs, quand on refroidit de l'acide du commerce, on peut l'amener à -45° sans déterminer la solidification, qui se produit brusquement par l'introduction d'un cristal.

On admet, en général, l'existence d'un hydrate $\text{HFl} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$, par analogie avec les hydrates d'acides chlorhydrique et bromhydrique : quand on distille des solutions plus concentrées ou plus étendues, l'une perd de l'acide anhydre, la seconde de l'eau, et finalement le liquide distillé offre une composition représentée par la formule précédente.

En refroidissant l'acide du commerce, dont la composition est voisine de celle-là, il se forme au fond du vase de petites masses

opalines qui envahissent peu à peu le liquide, et celui-ci se transforme en une masse solide qui adhère fortement aux parois du creuset de platine ; on peut essorer cette masse sur du papier refroidi à -50° . L'analyse montre que la composition diffère peu de celle du liquide qui lui a donné naissance. Cette matière ne présente pas trace de cristallisation et ne fond pas à température constante ; c'est probablement l'hydrate $\text{HFl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ empâté dans de la glace.

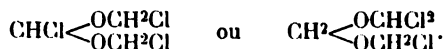
De même, en refroidissant des liqueurs contenant une moindre proportion d'anhydride, on obtient des masses butyreuses de même composition que la liqueur génératrice et sans point de fusion fixe.

P. A.

Sur les dérivés chlorés du méthylal ; A. de SONAY (*Bull. de l'Acad. royale de Belgique*, 3^e série, t. 28, p. 102). — L'auteur a soumis à l'action du chlore à chaud et au soleil, pendant quelques jours, le méthylal bichloré isolé par lui antérieurement (*Bull.*, t. 44, p. 416).

On distille et on sépare à $143-145^{\circ}$ un méthylal trichloré.

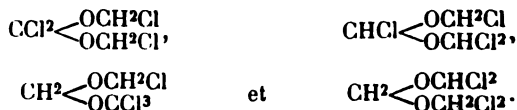
Étant préparé avec $\text{CH}_2 \begin{smallmatrix} \text{OCH}_2\text{Cl} \\ \text{OCH}_2\text{Cl} \end{smallmatrix}$, ce méthylal trichloré ne peut, d'après l'auteur, être représenté que par l'une des deux formules



L'action de l'eau ne permet pas de décider entre les deux, car, dans l'un et l'autre cas, il doit se former CH_2O et CHO^2H . Par contre, l'action ultérieure du chlore permet de conclure à la formule $\text{CH}_2 \begin{smallmatrix} \text{OCHCl}^2 \\ \text{OCH}_2\text{Cl} \end{smallmatrix}$.

En effet, en prolongeant l'action de ce réactif dans les conditions données plus haut, on retire un méthylal tétrachloré bouillant à 185° et dont la constitution peut être déterminée. Ce sont de petites aiguilles cristallines enchevêtrées, à odeur forte, insolubles dans l'eau, solubles dans l'éther, le sulfure de carbone, le chloroforme et le benzène. Ce corps réagit sur les alcools méthylique et éthylique. Il fond à $67-68^{\circ}$.

Puisqu'on part du produit bichloré symétrique, quatre formules sont possibles :



Par l'action de l'eau, en tube scellé, on obtient C^2Cl^6 (présence de $-CCl^3$), de l'aldéhyde formique (présence de $CH^3<$) et de l'acide formique (présence de $CH<$); il ne se forme pas de CO^2 (absence de $C\equiv$). L'auteur conclut que son produit est un mélange de $CH^3<\begin{smallmatrix} OCHCl^3 \\ OCHCl^3 \end{smallmatrix}$ et de $CH^3<\begin{smallmatrix} OCCl^3 \\ OCH^2Cl \end{smallmatrix}$, car il considère comme peu probable l'attaque du chaînon aldéhydique du méthylal. On le voit, l'auteur en vient à conclure à la constitution $CH^3<\begin{smallmatrix} OCHCl^3 \\ OCH^2Cl \end{smallmatrix}$ du produit trichloré, et cela hypothétiquement. C'est sur cette hypothèse qu'il appuie la constitution de ses tétrachlorures. M. D.

Action du chlorure de soufre sur les dérivés cupriques de l'acétylacétone (pentane-dione) et de la benzoylacétone (phénylbutane-dione); Victor VAILLANT (C. R., t. 119, p. 647). — L'auteur a appliqué à l'acétylacétonate de cuivre la méthode qui a permis à Buchka [Bull. (2), t. 46, p. 346] d'obtenir l'éther sodacétonacétique.

On dissout l'acétylacétonate de cuivre dans le chloroforme jusqu'à saturation et on fait tomber goutte à goutte du protochlorure de soufre également dissous dans le chloroforme jusqu'à ce que la teinte primitive bleu saphir de la solution ait complètement disparu. Il se fait un précipité abondant de chlorure cuivreux avec dépôt de soufre.

La solution filtrée est jaune clair; elle contient un corps qu'on sépare par évaporation du dissolvant, et qui, purifié par cristallisations successives, se présente en très beaux cristaux. Le rendement peut s'élever jusqu'à 55 0/0.

Les eaux-mères contiennent une huile d'un rouge brun, à odeur très piquante, rappelant celle de l'acétylacétone chlorée.

L'analyse du composé cristallisé correspond à la formule $C^{10}H^{14}S^2O^4$, l'atome de cuivre est donc remplacé par 2 atomes de soufre. MM. Ch. et A. Combes avaient obtenu le même corps par l'action du chlorure de soufre sur l'acétylacétone elle-même (t. 7, p. 760).

Ce corps cristallise, dans le système orthorhombique, en beaux cristaux de couleur ambrée, très biréfringents et présentant généralement les faces g_1 , h_1 , m , $e^{\frac{1}{2}}$. Il est complètement insoluble dans l'eau à froid; l'eau bouillante en dissout des traces. Il est peu soluble dans l'alcool, mais il se dissout bien dans l'éther, le benzène

et surtout dans le chloroforme. Sa température de fusion, déterminée après cristallisation, soit dans le chloroforme, soit dans le benzène, est de 90-91°. Le corps reste facilement en surfusion. Chauffé fortement à l'air libre, il se décompose sans entrer en ébullition.

L'acide azotique fumant l'attaque avec une grande énergie, la réaction est presque explosive. Le permanganate de potasse, agissant sur le composé en solution dans l'éther de pétrole, donne un dérivé cristallisé non analysé.

Le sodium donne un dérivé $C^{10}H^{12}Na^2S^2O^4$, insoluble dans l'éther, très soluble dans l'eau, décomposable facilement par l'eau bouillante.

Il cristallise, quoique avec peine, en petits groupements mamelonnés. Chauffé à l'air libre, il se décompose en donnant des produits d'une odeur infecte.

On peut obtenir le dérivé cuprique en traitant le dérivé sodé par une solution saturée d'acétate de cuivre, mais on le prépare plus facilement en agitant ce dernier sel avec une solution éthérée du dérivé sulfuré. Il se produit ainsi sous l'aspect d'une poudre amorphe d'un beau vert soluble dans le chloroforme et cristallisable, quoique difficilement, en petits octaèdres d'un vert sombre.

Ce dérivé cuprique semble renfermer un nombre variable de molécules d'eau de cristallisation, car la coloration varie notablement quand la température s'élève. Une analyse faite après dessiccation à 60° a conduit à la formule $C^{10}H^{12}CuS^2O^4 + 4H^2O$. Ce corps se décompose comme le dérivé sodé à une température voisine de 100°, en donnant des produits non encore étudiés.

Le dérivé sulfuré, en solution alcoolique ou éthérée, donne avec le perchlorure de fer une coloration rouge sang, très intense.

Le chlorure de soufre S^2Cl^2 transforme également la benzoylacétone en *dithiobenzoylacétone*, en cristaux du système orthorhombiques, donnant un dérivé cuprique et une coloration rouge avec le perchlorure de fer.

P. A.

Sur le goudron de pin; Adolphe RENARD (*C. R.*, t. 119, p. 652). — A côté du térébenthène déjà décrit tome 11, page 987, on rencontre dans les produits de la distillation du goudron de pin un nouvel hydrocarbure bouillant vers 250-280°. Pour le débarrasser des produits oxygénés qui l'accompagnent, on le maintient pendant quelques heures en ébullition avec un excès de sodium; il se colore fortement en brun, prend un aspect gélatineux; on le lave à l'eau bouillante et, pour achever sa purification, on le rec-

tifie une dernière fois sur du sodium, qui alors n'est plus sensiblement attaqué.

Il se présente sous la forme d'un liquide incolore, bouillant à 254-257°. Sa densité à 0° égale 0,9419. Il est sans action sur la lumière polarisée. Son indice de réfraction égale 1,507.

Son analyse et sa densité de vapeur ont donné des nombres correspondant à la formule $C^{14}H^{22}$.

Exposé à l'air, il se colore assez rapidement en brun.

L'acide chlorhydrique est sans action sur lui.

Le brome réagit avec violence et le transforme en une masse épaisse brun rouge qui, dissoute dans le chloroforme, abandonne par évaporation du dissolvant des cristaux incolores d'un dérivé tétrabromé $C^{14}H^{18}Br^4$.

En solution sulfocarbonique, on obtient un bibromure $C^{14}H^{22}Br^2$ très instable.

Lorsqu'on fait passer sa vapeur dans un tube chauffé au rouge sombre, il donne une petite quantité d'heptène.

Traité par l'acide nitrique fumant en solution acétique, il se transforme en un dérivé nitré $C^{14}H^{21}(AzO^2)$ que l'on débarrasse par un courant de vapeur d'eau d'une petite quantité d'un hydrocarbure ayant résisté à l'action de l'acide, dont la proportion ne dépasse pas 4 à 5 0/0.

Traité par deux fois son volume d'acide sulfurique ordinaire, ce carbure s'échauffe en se transformant en partie en un dérivé sulfoné. Par addition d'eau, il se sépare une couche huileuse formée de polymères visqueux qui, soumise à la distillation dans un courant de vapeur d'eau, fournit une notable quantité d'un hydrocarbure volatil bouillant à 250-260° qui, traité par l'acide sulfurique fumant, se dissout en partie et laisse finalement environ 15 à 20 0/0 d'un hydrocarbure complètement inattaquable, bouillant à 250-253° et répondant à la formule $C^{14}H^{26}$. L'acide sulfurique fumant, l'acide nitrique fumant, le brome à froid sont sans action sur lui ; il présente tous les caractères d'un hydrocarbure saturé qui, en raison de sa proportion, a dû prendre naissance par l'action de l'acide sulfurique sur le carbure primitif $C^{14}H^{22}$.

Quant à l'acide sulfonique resté en solution dans la liqueur aqueuse, on peut l'isoler en saturant le liquide par de l'ammoniaque et ajoutant du sel marin ; le sel ammoniacal se précipite sous forme d'une masse gommeuse très soluble dans l'eau avec fluorescence. Sa solution, additionnée d'acide chlorhydrique en excès, abandonne l'acide sous forme d'un dépôt gommeux, soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther ; les acides sulfurique, chlorhydrique et le sel marin

le précipitent de sa solution aqueuse. Son sel de baryum est insoluble ; séché à 100°, il répond à la formule



Enfin, si, au lieu de faire réagir l'acide sulfurique seul sur le carbure $\text{C}^{14}\text{H}^{22}$, on emploie un mélange d'acide sulfurique et d'alcool, on voit se produire, en chauffant légèrement, une coloration bleue très nette.

Cette réaction, d'après M. Maquenne, est caractéristique des hydrures aromatiques ; il en est de même de l'action de l'acide sulfurique seul qui, comme on l'a vu, transforme en partie cet hydrocarbure en carbure saturé. Enfin, à ces deux réactions viennent s'ajouter l'altérabilité du carbure à l'air, le peu de stabilité de son dérivé bromé d'addition et sa transformation partielle en heptane sous l'action de la chaleur.

Ces faits permettent de rapprocher le nouveau corps $\text{C}^{14}\text{H}^{22}$ des hydrures aromatiques, et particulièrement de l'heptine C^7H^{12} , ce qui doit le faire considérer comme du *biheptynyle* $\text{C}^7\text{H}^{11}-\text{C}^7\text{H}^{11}$ ou octohydure de bitolyle $(\text{H}^6\text{C}^7\text{H}^7)-(\text{C}^7\text{H}^7.\text{H}^6)$. Cette formule, en outre, rend bien compte de sa transformation en carbure saturé ou dodécahydure de ditolyle $(\text{H}^6.\text{C}^7\text{H}^7)-(\text{C}^7\text{H}^7.\text{H}^6)$, par fixation de 4 atomes d'hydrogène.

P. A.

Sur le dosage de l'alcool dans les huiles essentielles ;
Charles FABRE, GARRIGOU et SURRE (*C. R.*, t. 119, p. 747). — Le Comité des arts et manufactures a indiqué une méthode pour rechercher l'alcool éthylique dans les huiles essentielles ou alcools de queue. Elle consiste à agiter la liqueur avec de l'eau salée qui dissout l'alcool éthylique ; le traitement à l'eau salée doit être répété quatre fois.

Les auteurs, par des dosages directs, prouvent que cette série de quatre traitements est absolument insuffisante et qu'on laisse dans l'huile une très forte proportion d'alcool. Un échantillon renfermant 21,85 0/0 d'alcool éthylique, par exemple, n'en cède que 8,9 à une première série de traitements à l'eau salée. Il faudrait donc multiplier les traitements à l'eau salée, mais alors la méthode devient fort longue.

P. A.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 23 NOVEMBRE 1894.

Présidence de M. ENGEL.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidents :

M. GILBERT, 19, rue Jean-Jacques-Rousseau, à Paris ;

M. GOBERT, pharmacien, 40, rue des Acacias, à Paris ;

M. BERLEMONT, constructeur d'appareils de chimie, 4 et 11, rue Cujas.

M. PORCHER, répétiteur de chimie à l'école d'Alfort ;

M. VIRON, pharmacien en chef de la Salpêtrière, à Paris.

Sont nommés membres non résidents :

M. Xavier GIVAUDAN, fabricant de produits chimiques, 38, quai Fulchiron, à Lyon ;

M. J. GRAS, pharmacien à Cannes, allée de la Liberté ;

M. A. GUISELIN, 52, rue de la Chapelle, à Paris.

M. Raphaël DELAUNAY, pharmacien à Montargis (Loiret).

Est proposé pour être membre résident :

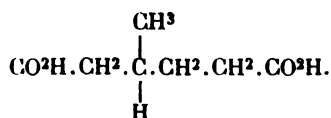
M. BUGNIOT, pharmacien de 1^{re} classe, ex-interne des hôpitaux, rue de la Ville-l'Évêque, 34, à Paris, présenté par MM. SCHEURER-KESTNER et Gustave FIÉVET.

MM. R. CAMBIER et BROCHET ont déposé un pli cacheté à la date du 17 novembre 1894.

M. WYROUBOFF fait remarquer qu'il trouve au procès-verbal quelques observations de M. Maumené sur sa communication relative aux silicotungstates, observations qu'il n'a pas entendues à la

dernière séance, et qu'il ne comprend pas du tout. Il avait apporté des *faits* précis, non des *hypothèses*, comme le prétend M. Maumené, et regrette que ces faits ne cadrent pas avec les « deux lois ».

M. FREUNDLER communique quelques résultats qu'il a obtenus en étudiant optiquement les éthers de l'acide méthyladipique



En particulier les solutions benzéniques de ces éthers fournissent des chiffres normaux pour le poids moléculaire et le pouvoir rotatoire. Si l'on compare ces résultats à ceux obtenus dans les mêmes conditions avec les éthers tartriques tétrasubstitués, on en conclura que l'action des dissolvants halogénés et du benzène se porte sur les radicaux acides des éthers tartriques pour les dissocier. C'est là une nouvelle preuve en faveur de l'hypothèse proposée par l'auteur comme explication de ces phénomènes.

M. LAUTH présente, au nom de M. Prud'homme une note sur les matières colorantes sulfonées, du type de la fuchsine acide. L'auteur montre que la solution incolore de celle-ci dans la soude, additionnée de sel ammoniac, se recoloré par l'action du temps ou de la chaleur, et prouve ainsi l'existence des dérivés sulfonés incolores de la forme $\text{NaO}-\text{C}\equiv(\text{C}^6\text{H}_3 \cdot \text{SO}_3\text{Na} \cdot \text{AzH}_2)^3$.

M. MAUMENÉ ne peut voir que des hypothèses dans les assertions de M. Wyruboff.

Admission de l'azotate de soude, deux équivalents contre trois de silicotungstate jouant un rôle accessoire (hypothèse).

Persistance de M. Wyruboff à considérer *deux eaux* dans les sels, eau de combinaison, eau de cristallisation — hypothèse et hypothèse insoutenable malgré la longue habitude des chimistes et les apparences trompeuses des expériences anciennes.

M. Maumené ne voit rien à retrancher de ce qu'il a dit.

M. MAUMENÉ a étudié les sulfophosphures dont M. Friedel vient de publier les analyses. Il est rare de trouver des exemples plus frappants de la vérité de la loi générale des actions de mélange et M. Maumené se borne à citer le suivant :

Le sulfophosphure de cuivre est pour M. Friedel :

| | | | Trouvé. | |
|-----------------------|---------------|---------------|---------------|-------|
| Ph ² | 62.00 | 12.21 | 10.99 | " |
| S ⁶ | 192.00 | 37.79 | 37.38 | 37.44 |
| Cu ⁸ | 254.00 | 50.00 | 52.58 | 52.20 |
| | <u>508.00</u> | <u>100.00</u> | <u>100.94</u> | |

Pour M. Maumené la composition se déduit de

| | | | |
|-------------------|------------|---------------|---------------------------|
| Ph..... | 31 | 12.50 | |
| S = 31 × 3..... | 93 | 37.50 | c'est S ^{5.815} |
| | <u>124</u> | | |
| Cu = 124 × 1..... | 124 | 50.00 | c'est Cu ^{3.875} |
| | <u>248</u> | <u>100.00</u> | |

La détermination du soufre la plus sûre est mieux représentée par la loi que par l'hypothèse de M. Friedel.

L'évaluation du cuivre est trop faible par la loi comme par l'hypothèse. Mais M. Friedel a expliqué l'excès de cuivre.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

The Proceedings and Transactions of the Nova Scotian Institute of Science, 1892-1893.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 222. — Sur un nouvel élément extrait de la bauxite rouge française (note préliminaire); par le Dr R. S. BAYER.

Les produits de concentration provenant d'une industrie minérale quelconque sont toujours un sujet intéressant de recherches. On peut y reconnaître la présence de corps très éloignés de ceux qui font l'objet principal du traitement et quelquefois y trouver des éléments nouveaux qui manquent encore dans la série périodique de Mendeleïef.

Tels sont les poussières des hauts-fourneaux, les eaux-mères, les matières qui restent dans le cycle d'une fabrication, et nous devons la connaissance d'un certain nombre d'éléments à l'étude

de ces produits de concentration ; rappelons , à ce propos , les découvertes de l'iode, du brome, du cæsium, du rubidium, du sélénium, du thallium, du vanadium, etc.

Il y a déjà huit ans, j'ai eu l'occasion de m'occuper d'une quantité considérable d'un produit de concentration provenant du traitement de la bauxite rouge du Var.

Je me propose d'exposer ici les résultats, encore incomplets, de mes recherches, que mes occupations industrielles ne m'ont pas encore laissé le loisir de terminer.

Je dirai d'abord quelques mots de l'origine du produit.

Dans l'ancien procédé alcalin pour la préparation de l'alumine pure, la bauxite, finement pulvérisée, était calcinée avec du carbonate de soude ou de la soude caustique, dans la flamme oxydante d'un four à réverbère, jusqu'à formation de l'aluminate de soude. La masse était dissoute dans l'eau et, dans la solution d'aluminate filtrée, on précipitait l'hydrate d'alumine par l'acide carbonique. La solution contenant le carbonate de soude régénéré était évaporée et servait au traitement d'une nouvelle quantité de bauxite.

Dans la calcination, il se forme, en outre, du sulfate de soude, à cause du soufre contenu dans la houille. Au bout d'un certain temps, la quantité de sulfate devient telle que la masse sortie du four est très dure et difficile à dissoudre.

Pour cette raison, il devint nécessaire de retirer de la circulation ces lessives d'aluminate pour les purifier, après la précipitation de l'alumine par l'acide carbonique.

Cette purification fut faite par cristallisations successives, les eaux-mères furent concentrées jusqu'à ce qu'elles ne laissassent plus déposer de cristaux. Les dernières eaux-mères avaient une densité d'environ 42° B. Elles étaient constituées par une quantité d'environ 1,000 litres d'un liquide huileux, brun-jaune foncé et contenaient tous les acides des métaux formant avec la soude des sels solubles dans l'eau ; elles contenaient aussi une petite quantité de matières organiques.

Ces lessives ont été la matière première dont je suis parti dans mes recherches.

Si on ajoute encore à ces lessives un peu de soude caustique, et que l'on continue à évaporer, on obtient de jolis octaèdres jaunâtres, que j'ai reconnus être la combinaison connue de l'orthovanadate de sodium avec le fluorure de sodium, répondant à la formule



Les traces de fluorine contenues dans la bauxite et qu'on ne

peut reconnaître par aucun autre procédé, se sont accumulées dans la soude et ont donné lieu à cette combinaison.

Plus simplement, et sans aucune perte des matières rares, on obtiendra les mêmes liquides en suivant mon nouveau procédé breveté de traitement de la bauxite. Dans ce procédé, on traite la bauxite pulvérisée par des liqueurs alcalines, soit de la soude caustique, soit de l'aluminate de soude décomposé et concentré jusqu'à 45° B.

L'alumine seule se dissout et l'oxyde de fer avec tous les autres éléments accessoires restent dans un résidu rouge. Si l'on calcine alors ce résidu, avec à peu près 3 0/0 de chaux caustique, pendant deux ou trois heures, dans la flamme oxydante d'un four à réverbère, on peut extraire par l'eau tous les sels de sodium formés et on obtient une solution jaune qui contient les éléments plus haut signalés. Il y reste toujours de l'alumine, sous forme d'aluminate de soude, on la précipite au mieux par l'acide carbonique et, après filtration et lavage, on évapore la solution obtenue pour faire cristalliser tous les sels, jusqu'à ce que l'on obtienne un liquide d'une densité de 40 à 42° B.

L'analyse qualitative de ces eaux-mères a donné, comme partie dominante, du sulfate et du carbonate de sodium, avec des quantités notables d'acides chromique et vanadique; puis de l'acide molybdénique et des traces d'acide silicique, d'alumine, acide arsénique, acide phosphorique, acide wolframique, de magnésie, de chaux, etc.

D'abord, j'ai précipité de ces solutions, le vanadium. Pour cela, j'ajoutais à la liqueur un quart de son volume d'eau et, après avoir chauffé à 40-50°, j'ajoutais du chlorure d'ammonium jusqu'à saturation.

On ajoutait encore un petit excès de chlorure d'ammonium et on laissait digérer vingt-quatre heures, en remuant de temps en temps.

Au bout de ce temps, la plus grande partie du vanadium s'était déposée sous forme de vanadate d'ammoniaque.

En évaporant le liquide filtré et ajoutant un peu d'ammoniaque, presque tout le reste du vanadium se précipite. Mais, comme d'autres sels cristallisent en même temps, il faut traiter les précipités plusieurs fois avec un peu d'eau froide, qui dissout les sels et laisse insoluble le vanadate d'ammoniaque.

Néanmoins, il reste toujours une petite quantité de ce corps qui ne peut être séparée ainsi et dont je m'occuperai plus tard.

Les liqueurs étant débarrassées autant que possible du vanadium,

on les fait bouillir en y ajoutant un peu de soude caustique, et on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, jusqu'à ce qu'un petit échantillon filtré ne donne plus de précipité quand on le chauffe avec un peu de sulfure d'ammonium. On précipite ainsi tout le chrome sous la forme d'oxyde hydraté, mais le précipité entraîne toujours de petites quantités de vanadium, d'acide phosphorique et arsénique, etc. Avec les plus grandes précautions, il est impossible de précipiter de cette manière le chrome absolument pur, quand il y a d'autres éléments dans la solution. Une analyse exacte ou des recherches sur ce précipité ne sont pas encore faites ; je compte m'en occuper aussitôt que le temps et l'occasion me le permettront.

L'oxyde de chrome précipité ainsi se laisse filtrer très bien ; il n'a pas l'aspect gélatineux que ce corps affecte volontiers.

Il reste donc à traiter les liqueurs filtrées de l'hydrate d'oxyde de chrome.

Si l'on procède comme il est dit plus haut, les acides métalliques ne sont transformés qu'en très faible proportion en sulfures.

Pour accomplir cette transformation, il faut faire passer dans la solution un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à saturation complète. S'il le faut, on filtre encore une fois et on ajoute au liquide filtré de l'acide chlorhydrique, jusqu'à ce que la réaction soit fortement acide.

On agite fortement, on chauffe, et le précipité s'agglomère bientôt et se laisse alors facilement laver par décantation.

Les liquides restant ne contiennent plus rien de remarquable et peuvent être rejetés.

Le précipité est brun foncé, c'est lui qui a attiré spécialement mon attention. On n'a à rechercher, dans ce précipité, que les éléments qui forment des sulfures se dissolvant dans les sulfures alcalins.

Les corps bien connus qui sont dans ce cas sont les suivants : antimoine, arsenic, molybdène, sélénium, tellure, vanadium, tungstène et étain. Les métaux précieux appartiennent aussi à ce groupe, mais s'il y en avait, ils seraient restés avec le fer dans les résidus insolubles de l'attaque de la bauxite. Des recherches suivies n'ont donné aucun indice de la présence de ces métaux.

Recherches sur le précipité des sulfures. — Après dessiccation, ce précipité apparaît comme une masse terreuse brune ; il brûle quand on le chauffe à l'air, en dégageant du gaz sulfureux et laissant une poudre brun-clair.

Traité par l'acide nitrique fort, il s'échauffe jusqu'à s'enflammer.

Ainsi traité jusqu'à ce que tout soit oxydé, il laisse une petite quantité d'un précipité jaune citron dans une solution brun-foncé. Ce précipité jaune a été reconnu pour être en grande partie la combinaison connue de l'acide molybdique avec l'acide arsénique.

Facilement soluble dans l'ammoniaque, il donne avec les sels de magnésie, en présence des sels ammoniacaux, un précipité blanc-grisâtre cristallin et dans la liqueur on peut facilement reconnaître le molybdène par les réactions connues. Mais, en même temps, on peut encore constater des réactions et des colorations qui laissent à supposer d'autres recherches nécessaires.

La solution acide brune contient encore du vanadium, du molybdène et aussi des traces de sélénium.

Ce dernier corps provient sans doute de la houille pyriteuse qui a servi à faire la calcination et qui contient des traces de sélénium. Il n'a pas été possible de constater la présence d'antimoine, de tellure et d'étain, mais des traces de tungstène se trouvaient dans le précipité jaune formé par l'acide nitrique.

Les sulfures bruts précipités par l'acide chlorhydrique contenant toujours des matières organiques et du soufre, je les ai d'abord calcinés, après avoir vérifié qu'aucune des autres substances ne se volatilise et ne donne lieu à des pertes. En brûlant complètement le soufre, l'arsenic et le sélénium se volatilisent aussi presque entièrement.

Le résidu de la calcination a été alors traité par l'ammoniaque jusqu'à ce que plus rien ne se dissolvait, et le faible résidu restant a été rejeté parce qu'il ne contenait rien de remarquable. Les liqueurs ammoniacales filtrées étaient concentrées avec addition d'un peu d'ammoniaque. M'étant convaincu que le nitrate d'ammonium précipite bien le vanadate d'ammoniaque, j'en ajoutais jusqu'à saturation du liquide. On sépare ainsi tout le vanadium à l'état de vanadate d'ammonium qui est séparé par filtration.

Le liquide filtré encore concentré laisse déposer plusieurs sortes de cristaux : de petits cristaux cubiques d'un brun olive et du molybdate d'ammonium. On peut les séparer facilement, parce que les premiers sont beaucoup moins solubles dans l'eau que les derniers.

Ces petits cristaux contiennent le nouvel élément que j'ai signalé, mais ils renferment encore du molybdène. Ce dernier peut être séparé en traitant par l'hydrogène sulfuré la solution de ces cristaux dans l'eau acidulée avec de l'acide chlorhydrique, à la température d'à peu près 70°, le nouvel élément n'étant pas précipité par l'hydrogène sulfuré dans les liqueurs acides.

Le liquide filtré est alors évaporé à l'air ; au commencement il est bleu violacé, puis il devient jaune citron parce qu'il absorbe de l'oxygène.

La petite quantité de molybdène non précipitée est transformée en acide. A l'état d'acide, il est précipité par l'hydrogène sulfuré, et il faut recommencer les précipitations et réoxydations jusqu'à ce que la dernière précipitation soit d'un blanc pur, c'est-à-dire ne soit plus que du soufre.

Par ce traitement, on obtient à la fin un précipité brun de sulfure de molybdène et une liqueur violette semblable au vin rouge dilué avec de l'eau. Je me suis assuré plusieurs fois que le molybdène sulfuré n'entraîne aucune trace du nouvel élément.

La liqueur violette, exempte cette fois de vanadium et de molybdène, contient le nouvel élément au plus faible degré d'oxydation, tandis que la liqueur jaune, obtenue par l'évaporation à l'air, le contient au plus haut degré d'oxydation.

A cet état d'oxydation, ce corps joue le rôle d'un acide correspondant probablement à la formule R^3O^5 et donne des combinaisons caractéristiques avec les diverses bases.

L'acide lui-même est soluble dans l'eau ; par évaporation, il se dépose en un précipité cristallin jaune qui, à la température du rouge clair, fond difficilement en une masse jaune brunâtre.

L'ammoniaque transforme l'acide en une poudre cristalline couleur olive qui se dissout facilement dans l'eau chaude et cristallise en petits cubes de la solution refroidie. La solution a une couleur vert olive et est précipitée par l'ammoniaque concentrée.

Je rappelle ici la communication que j'ai faite à la Société chimique de Paris dans sa séance du 28 mai 1894, dans laquelle j'ai exposé brièvement les résultats acquis et les réactions de mon élément connues jusqu'à ce jour.

Hydrogène sulfuré. — J'ai déjà parlé de l'action de ce réactif sur les liqueurs acides. J'ajoute encore que les liqueurs réduites par l'hydrogène sulfuré, concentrées en l'absence de tout oxydant dans un courant d'hydrogène, donnent avec l'ammoniaque un précipité volumineux ; ce précipité est brun violet foncé et devient bientôt cristallin. Le liquide qui le surnage est toujours coloré en violet clair, parce que la précipitation n'est pas complète.

Les solutions de soude caustique et de carbonate de soude précipitent aussi ces liquides incomplètement ; mais les précipités se redissolvent par un excès de réactif.

Les chlorures de baryum, de calcium et d'autres donnent des précipités violet grisâtre dans les solutions concentrées.

Le *sulfure d'ammonium* ou les autres alcalis sulfurés donnent avec la liqueur jaune des solutions d'un rouge cerise intense. Il s'est formé un sel sulfuré duquel les acides précipitent un sulfure couleur de rouille. Mais, avec les plus grandes précautions, on ne peut faire la précipitation complète ; le liquide surnageant reste violet.

Chlorure de baryum. — Donne dans les solutions ammoniacales des sels un précipité jaune verdâtre facilement soluble dans les acides en donnant un liquide jaune clair.

Nitrate de protoxyde de mercure. — Donne un précipité jaune paille, soluble dans l'acide nitrique ; de la solution on peut obtenir des cristaux mamelonnés.

Nitrate d'argent. — Donne un précipité vert. Le précipité se dissout dans l'acide nitrique et aussi dans l'ammoniaque.

Si la solution dans ce dernier réactif est faite à chaud, le sel d'argent cristallise par refroidissement.

Chlorure de magnésium. — En solution ammoniacale avec addition de chlorure d'ammonium, ne donne pas d'abord de précipité ; après quelque temps et surtout en frottant les parois du verre, il se forme un précipité vert cristallin analogue à celui de l'acide phosphorique.

La précipitation lente fournit des cristaux assez grands pour être reconnus à la loupe. Cette séparation est presque complète, et le liquide, qui au commencement est vert, se décolore tout à fait. Néanmoins, le chlorure de baryum y produit encore un faible précipité grisâtre.

Liqueur molybdique. — Donne dans les solutions acidulées avec l'acide nitrique un précipité blanc jaunâtre qui se dépose difficilement. La précipitation est très incomplète et le liquide reste fortement coloré en jaune.

Peroxyde d'hydrogène. — Ne donne pas de changement de coloration ni dans les liqueurs alcalines, ni dans les liqueurs acides. On sait que ce réactif donne une réaction très sensible avec le vanadium.

Ferrocyanure de potassium. — Ce réactif, très sensible pour le vanadium et le molybdène, ne donne non plus aucun changement dans les solutions.

Les chlorures de cet élément paraissent être volatils. D'une solution qui contenait beaucoup de chlorure d'ammonium pour séparer le vanadium, j'ai voulu chasser les sels ammoniacaux par volatilisation. Dans cette opération, j'ai constaté des pertes notables de la substance rare à l'état de chlorure. Il se formait un sublimé

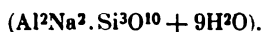
jaune soluble dans l'eau, et les vapeurs sortant du creuset formaient avec la vapeur d'eau chaude des gaz de la flamme une faible lueur brun violet entre le creuset et le couvercle.

J'ai le regret de dire qu'il ne m'a pas encore été possible de recueillir assez de substance pour faire des déterminations quantitatives. D'une quantité de bauxite de 1 million de kilogrammes je n'ai pu extraire que 2 grammes environ du sel d'ammonium. Cependant je crois avoir assez de raisons sérieuses de conclure à la découverte d'un nouvel élément. L'analyse spectroscopique m'a révélé des raies bien caractéristiques dans le vert, le bleu et le violet.

Faute de temps et d'appareils suffisants, ces raies n'ont pas encore été déterminées avec une précision suffisante. J'espère que, dans quelque temps, je pourrai préparer assez de matière pour déterminer le poids atomique, faire les analyses des sels caractéristiques et les déterminations qui manquent encore.

Sur le résidu rouge ferrugineux du traitement de la bauxite.

Après que l'on a extrait tous les acides par calcination avec la chaux et que l'on a bien lavé le résidu, ce dernier n'est pas encore de l'oxyde de fer pur; il contient encore, en outre du fer et de l'alumine, de nombreux éléments. J'y ai constaté la présence du silicium, calcium, magnésium, manganèse, phosphore et titane. Ce dernier corps y est contenu à l'état de combinaison sodique NaHTiO_3 et peut être extrait presque en totalité avec un peu de silice qui se trouve en combinaison double avec la soude et l'alumine



Il suffit de traiter avec l'acide sulfurique faible à 8 ou 10 0/0 de H^2SO^4 . On fait digérer en remuant de temps en temps à une température ne dépassant pas 50° pendant trois ou quatre heures.

La solution filtrée est alors bouillie en ajoutant un peu de bisulfite de sodium et après avoir dilué avec un égal volume d'eau.

Le mieux est de faire bouillir dans une caisse en bois doublée de plomb, pendant une heure et demie à deux heures, par la vapeur directe.

L'acide titanique se dépose presque pur et peut être purifié d'après les procédés connus.

Il y a encore sans doute d'autres éléments dans le résidu; mais la difficulté a été de les séparer du fer et de pouvoir surtout traiter des masses assez considérables de ces résidus.

**N° 223. — Sur un cas singulier de précipitation métallique
par M. J.-B. SENDERENS (suite).**

Dans une note précédente (1) j'avais annoncé que lorsqu'on introduit, à la température ordinaire, un barreau de plomb dans une solution neutre d'azotate de plomb, il se dépose sur ce barreau des parcelles métalliques de plomb. J'ai poursuivi ces expériences dans le but d'en trouver l'explication.

La première idée qui se présente, c'est que le plomb du nitrate et le plomb fondu constitueraient deux états allotropiques de ce métal. On se trouverait ramené de la sorte à une précipitation ordinaire opérée par un métal dans une dissolution saline renfermant un métal différent. Il faudrait dès lors s'attendre à voir cette allotropie se poursuivre avec les autres sels de plomb. Or il n'en est rien ; c'est ainsi que dans une solution d'acétate un barreau de plomb se conserve indéfiniment sans la moindre altération. Il me semble donc permis de conclure que la cause du phénomène doit être cherchée ailleurs que dans l'allotropie supposée du plomb du barreau et du plomb du nitrate.

Lorsqu'on électrolyse une solution de nitrate de plomb en prenant comme électrodes positive et négative, des lames de plomb, on obtient des résultats comparables, sauf leur intensité, à ceux que j'ai signalés dans l'action du plomb sur les solutions du même sel. Au pôle négatif, il se produit un dépôt de lamelles métalliques ; l'électrode positive se dissout, la liqueur prend une coloration jaune, et il se précipite un sel basique. Il semble donc que le dépôt de lamelles observé avec le plomb seul, soit dû à une action électrolytique. Et de fait, en étudiant les conditions de l'expérience, on peut retrouver les éléments d'un couple électro-chimique dans le barreau de plomb immergé.

1° Lorsque par le refroidissement, le plomb fondu se solidifie, il se trouve constitué à l'intérieur par un enchevêtrement de petits cristaux, tandis que la surface extérieure subit une espèce de trempé et est parfaitement lisse. La structure moléculaire d'un barreau de plomb varie donc, au moins dans une certaine mesure, de l'intérieur à l'extérieur, et l'on conçoit que son attaque, par les réactifs, varie de la même manière. Cela revient à un couple de deux métaux inégalement attaquables.

2° On peut encore supposer que dans la solidification du plomb

(1) *Bulletin de la Société chimique*, du 20 mai 1894.

fondue, il se dissout une légère couche d'oxyde, et le couple, dans ces conditions, serait constitué par le plomb et par son oxyde.

3° Enfin, quelque soin que l'on apporte à la fabrication du plomb pur, il n'est pas impossible qu'il reste des traces d'impuretés. Le plomb fondu, en se solidifiant, se séparera en cristaux intérieurs absolument purs, et en une couche extérieure qui renfermera ces impuretés.

Dans chacune de ces interprétations, le barreau de plomb formerait un couple constitué, à l'intérieur, par du plomb nettement cristallisé, et, à l'extérieur, par du plomb fondu et trempé, ou bien par de l'oxyde de plomb dissous dans le métal, ou bien encore par des traces d'impuretés. On aurait quelque chose de semblable au couple zinc et cuivre de M. Gladstone.

Les trois causes déjà citées peuvent intervenir à la fois dans le phénomène, mais une expérience très simple semble indiquer que la première est suffisante, et que la différence d'état physique des couches superficielles et profondes du barreau immergé fournit ici les éléments d'un couple.

On conçoit, en effet, que s'il en est ainsi, en favorisant le contact du plomb cristallisé avec le liquide, on arrivera à des résultats plus nets que lorsque ces cristaux se trouvent séparés de la solution par les couches superficielles du barreau fondu. L'expérience se fait en introduisant dans la solution du nitrate une lame de plomb détachée d'une masse de ce métal que l'on a fait cristalliser et dont l'une des faces, celle qui s'appliquait aux parois du creuset, est parfaitement lisse et a pu subir les effets de la trempée, tandis que l'autre est recouverte de cristaux. On introduit en même temps, dans une solution du même sel, une seconde lame, dont les deux faces sont lisses. La marche comparée des deux réactions est facile à suivre par la différence de coloration des deux liqueurs. Cette coloration, due à la formation des nitrosonitrates, est beaucoup plus rapide avec la première lame qu'avec la seconde ; la première liqueur est déjà d'un beau jaune, alors que la seconde est encore à peu près incolore.

Il semble donc que l'on est en droit d'affirmer que les barreaux de plomb constituent un véritable couple dont les cristaux intérieurs fournissent l'un des éléments, tandis que l'autre est formé par la partie fondue et trempée des couches superficielles.

Cela posé, si l'on met ce couple dans un liquide capable d'agir chimiquement, il se produira une électrolyse. Tel est le cas de l'azotate de plomb qui donne à froid, comme nous le verrons, des azotates basiques et des nitrosonitrates. Le courant électrique, qui en

est la conséquence, aura pour effet de provoquer un dépôt électrolytique de plomb sur le barreau.

L'acétate de plomb, au contraire, n'a aucune action sur le plomb, du moins à la température ordinaire. Voilà pourquoi, lorsqu'on plonge dans une dissolution de ce sel une lame de plomb, on n'observe point sur cette lame, même au bout de plusieurs mois, le moindre dépôt métallique.

Dans les solutions de nitrate plombique, le plomb immergé se recouvre peu à peu d'une couche de sel basique. Les lamelles déposées subissent à leur tour la même transformation. Par l'interposition de ce sel, l'action électrolytique se trouve suspendue et les lamelles métalliques ne se déposent plus sur le barreau.

N° 224. — Sur un orthoazotate plombique;
par **M. J.-B. SENDERENS.**

J'ai déjà dit que dans l'action du plomb sur les solutions de nitrate de plomb, on observait la formation d'un sel basique qui se dépose lentement sur le barreau immergé.

A la température de 100°, ce sel perd une certaine quantité d'eau; mais il ne se déshydrate complètement qu'à 170°. Vers 200°, le sel anhydre paraît éprouver un commencement de décomposition.

Les résultats de mes analyses conduisent à donner à ce sel la formule



L'eau n'y paraît pas contenue au même titre, car un tiers seulement de cette eau est perdue à 100°, tandis que les deux autres tiers exigent, pour se dégager, une température de 190°. On peut en conclure que le sel contient une molécule d'eau de constitution et que l'eau de cristallisation se réduit à 0,5H²O. La véritable formule du sel serait donc :



ou bien,



La justification de cette formule se déduit du tableau suivant :

| | Calculé. | Trouvé. | |
|--|----------|--------------------------|-------------------------|
| | | 1 ^{re} analyse. | 2 ^e analyse. |
| 2PbO..... | 76.76 | 76.65 | 76.60 |
| Az ² O ⁵ | 18.59 | 18.67 | 18.63 |
| H ² O perdue à 190°..... | 3.10 | 3.12 | 3.18 |
| 0,5H ² O perdue à 100°..... | 1.55 | 1.56 | 1.50 |

Ce serait donc un orthoazotate AzO^4HPb , correspondant à l'orthophosphate PO^4HPb .

On connaît plusieurs azotates plombiques. Chevreul et Berzélius avaient décrit un azotate anhydre $Az^2O^5,2PbO$; Pelouze, Lorenz, Löwe et plus récemment M. Ditte, ont signalé un azotate hydraté $Az^2O^5,2PbO + H^2O$. Le sel que j'ai préparé renferme, comme on vient de le voir, $1,5H^2O$, ce qui le rapproche des azotates triplombique et hexaplbombique, qui contiennent, l'un et l'autre, $1,5H^2O$.

Cette divergence dans la teneur en eau provient, sans aucun doute, du mode de préparation du sel, qui a varié selon les auteurs. C'est ainsi que dans des recherches encore inédites et dont il a bien voulu m'autoriser à donner ici des résultats, M. P. Sabatier a obtenu de son côté deux azotates plombiques, l'un avec une molécule d'eau en opérant à chaud, et l'autre avec $1,5H^2O$, par précipitation lente réalisée à la température ordinaire.

L'orthoazotate $(AzO^4HPb)^4 + H^2O$, lorsqu'il se forme dans des solutions moyennement concentrées, se présente sous la forme de beaux cristaux plus ou moins mêlés à une poudre cristalline. Cette dernière, mise à dissoudre dans l'eau à une douce chaleur, donne également par refroidissement, une belle cristallisation. Ce sont des cristaux aciculaires, groupés en faisceaux parallèles ou en masses fibro-radiées. M. Caralp, professeur de minéralogie à la Faculté des sciences de Toulouse, qui a bien voulu les examiner, les rapporte au système monoclinique. Inaltérables à l'air, ils se dissolvent dans quinze parties d'eau bouillante et se déposent en majeure partie par le refroidissement.

N° 225. — Recherches sur les sulfates mercuriques ;
par **M. Raoul VARET.**

J'ai poursuivi mes recherches sur les sels de mercure en déterminant les principales données therminochimiques relatives au sulfate neutre de mercure, ainsi que celles concernant le sulfate tribasique qui prend naissance dans l'action de l'eau sur ce sel.

1. Sulfate mercurique neutre. Préparation. — J'ai préparé le sel qui a servi à mes expériences en chauffant 5 parties de mercure avec 8 parties d'acide sulfurique concentré; il se dégage de l'acide sulfureux, quand tout le mercure a disparu, on évapore l'acide en excès, après avoir ajouté à la masse un peu d'acide azotique pour peroxyder l'oxyde mercurieux qu'elle peut renfermer.

VARET: — RECHERCHES SUR LES SULFATES MERCURIQUES. 1167

L'analyse du produit ainsi préparé m'a donné :

| | Trouvé. | Théorie. |
|-----------------------|---------|----------|
| Hg | 67.52 | 67.57 |
| SO ³ | 26.99 | 27.03 |

Données thermochimiques. — A. J'ai mesuré la chaleur de dissolution du sulfate de mercure dans l'acide sulfurique, j'ai trouvé que :

| | | | |
|---|----------|--------|-----|
| 5SO ⁴ H ² (1 ^{mol} = 2 ^{lit}) + HgSO ⁴ sol. dég. vers 15,5. | + 4,40 | ou 4,4 | × 1 |
| " + 2HgSO ⁴ " 16,0. | + 8,86 | 4,4 | × 2 |
| " + 3HgSO ⁴ " 16,5. | + 13,195 | 4,4 | × 3 |
| 4SO ⁴ H ² (1 ^{mol} = 2 ^{lit}) + HgSO ⁴ " 16,0. | + 4,35 | 4,35 | × 1 |
| " + 2HgSO ⁴ " 16,5. | + 8,86 | 4,43 | × 2 |
| 4SO ⁴ H ² (1 ^{mol} = 2 ^{lit} , 5) + HgSO ⁴ " 16,0. | + 4,44 | 4,44 | × 1 |
| " + 2HgSO ⁴ " 16,5. | + 8,8 | 4,4 | × 2 |
| 4SO ⁴ H ² (1 ^{mol} = 4 ^{lit}) + HgSO ⁴ " 14,0. | + 4,9 | 4,9 | × 1 |

B. J'ai mesuré la chaleur de neutralisation de l'acide sulfurique étendu par l'oxyde de mercure, par la méthode rigoureuse des doubles décompositions réciproques qui conduit, en outre, à des notions intéressantes sur les déplacements réciproques entre les acides sulfurique, chlorhydrique et cyanhydrique combinés au mercure. J'ai fait les cinq séries d'expériences qui suivent :

| | | |
|---|---|--------|
| 1 | SO ⁴ Hg solide + 2HCl (1 ^{mol} = 5 ^{lit}) dégage vers 16° | + 16,4 |
| | SO ⁴ H ² (1 ^{mol} = 2 ^{lit}) + HgCl (1 ^{mol} = 8 ^{lit}) dégage vers 16° | + 0,76 |
| | SO ⁴ H ² (1 ^{mol} = 2 ^{lit}) + 8 lit. eau dégage vers 16° | + 0,68 |
| | HgCl ² (1 ^{mol} = 2 ^{lit}) + 2 lit. eau dégage vers 16° | + 0,00 |

On a d'ailleurs, d'après les expériences de M. Berthelot

| | |
|---|--------|
| HgO précip. + 2HCl ét. = HgCl ² diss. + H ² O liq. dég. vers 16°. | + 18,9 |
|---|--------|

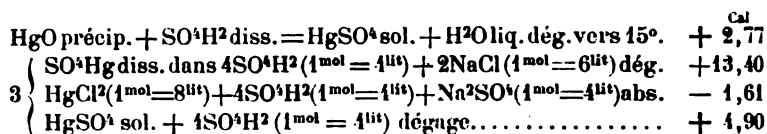
d'où l'on tire :

| | | |
|---|--|---------|
| 2 | HgO précip. + SO ⁴ H ² ét. = HgSO ⁴ sol. + H ² O liq. dégage | + 2,58 |
| | SO ⁴ Hg sol. + 2HCy (1 ^{mol} = 5 ^{lit}) dégage vers 15° | + 28,25 |
| | SO ⁴ H ² (1 ^{mol} = 2 ^{lit}) + HgCy ² (1 ^{mol} = 8 ^{lit}) dégage vers 15° | + 0,70 |
| | SO ⁴ H ² (1 ^{mol} = 2 ^{lit}) + 8 lit. eau dégage vers 15° | + 0,68 |
| | HgCy ² (1 ^{mol} = 8 ^{lit}) + 2 lit. eau dégage vers 15° | 0,00 |

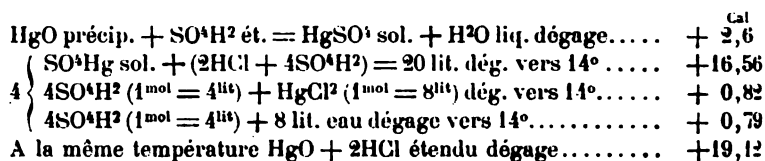
On a, d'après M. Berthelot

| | |
|---|---------|
| HgO précip. + 2HCy ét. = HgCy ² diss. + H ² O liq. dég. vers 15°. | + 31,00 |
|---|---------|

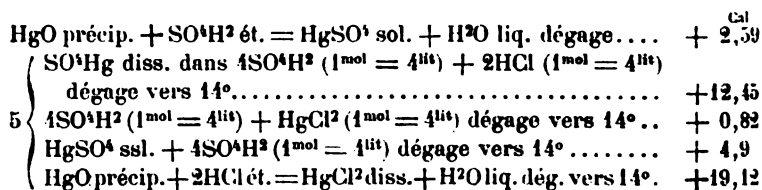
d'où l'on conclut pour l'acide sulfurique :



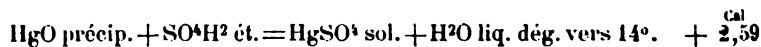
d'où l'on conclut, d'après les chaleurs de formation en liqueurs très étendues du sulfate et du chlorure de sodium (qui sont $31^{\text{Cal}},5$ pour le sulfate et $27^{\text{Cal}},8$ pour deux molécules de chlorure) et celle du chlorure de mercure, $19^{\text{Cal}},0$:



On déduit



d'où l'on tire :



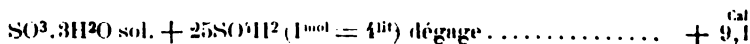
J'adopterai comme moyenne générale pour la chaleur de formation du sulfate de mercure solide, à partir de l'acide sulfurique étendu et de l'oxyde de mercure précipité, le nombre $+ 2^{\text{Cal}},6$.

II. *Sulfate tribasique de mercure* $\text{SO}^3.3\text{HgO}$. — Pour obtenir ce sel, on traite le sulfate neutre par l'eau. On lave le précipité jaune-orangé obtenu avec de l'eau chaude, jusqu'à ce que les eaux de lavage cessent d'être acides. Puis on le sèche à 110° .

L'analyse a donné :

| | Trouvé. | Calculé. |
|-----------------------|---------|----------|
| Hg | 82.20 | 82.41 |
| SO ³ | 10.82 | 10.98 |

Données thermiques. — A. J'ai trouvé pour la chaleur de dissolution de ce sel dans l'acide sulfurique



VARET. — RECHERCHES SUR LES SULFATES MERCURIQUES. 1169

Avec un autre échantillon de sulfate tribasique, j'avais obtenu, quelques mois plus tôt, le nombre $+9^{\text{Cal}},3$.

B. J'ai employé deux procédés pour déterminer la chaleur de formation de ce composé

$$1 \left\{ \begin{array}{l} \text{SO}^3.3\text{HgO sol.} + 6\text{HCl ét.} = 3\text{HgCl}^2 \text{ diss.} + \text{SO}^3\text{H}^2 \text{ ét.} \text{ dég.} \quad \text{Cal} \\ \text{vers } 16^\circ \dots\dots\dots +43,4 \\ 3\text{HCl}^2 \text{ ét.} + \text{SO}^3\text{H}^2 \text{ ét.} \dots\dots\dots + 0,03 \end{array} \right.$$

Sachant que

$$3\text{HgO précip.} + 6\text{HCl ét.} = 3\text{HgCl}^2 \text{ diss.} + 3\text{H}^2\text{O liq.} \text{ dég. à } 16^\circ. \quad +56,7^{\text{Cal}}$$

on en déduit :

$$3\text{HgO précip.} + \text{SO}^3\text{H}^2 \text{ ét.} = 3\text{HgO, SO}^3 \text{ sol.} + \text{H}^2\text{O liq.} \text{ dég.} \dots +13,36^{\text{Cal}}$$

$$2 \left\{ \begin{array}{l} \text{SO}^3.3\text{HgO sol.} + 6\text{HCy ét.} = 3\text{HgCy}^2 \text{ diss.} + \text{SO}^3\text{H}^2 \text{ diss.} \\ \text{dégage vers } 15^\circ \dots\dots\dots +79,60 \\ 3\text{HgCy}^2 \text{ ét.} + \text{SO}^3\text{H}^2 \text{ ét.} \text{ dégage vers } 15^\circ \dots\dots\dots + 0,00 \end{array} \right.$$

On a aussi :

$$3\text{HgO précip.} + 6\text{HCy ét.} = 3\text{HgCy}^2 \text{ diss.} + 3\text{H}^2\text{O liq.} \text{ dég. à } 15^\circ. \quad +93,0^{\text{Cal}}$$

d'où l'on conclut :

$$3\text{HgO précip.} + \text{SO}^3\text{H}^2 \text{ ét.} = 3\text{HgO, SO}^3 \text{ précip.} + \text{H}^2\text{O liq.} \text{ dég.} \quad +13,4^{\text{Cal}}$$

Conclusions. — I. Des expériences que je viens d'exposer, on déduit :

$$\begin{array}{l} \text{HgO précip.} + \text{SO}^3\text{H}^2 \text{ ét.} = \text{HgSO}^3 \text{ sol.} + \text{H}^2\text{O liq.} \text{ dég. vers } 15^\circ. \quad + 2,6^{\text{Cal}} \\ \text{HgO précip.} + \text{SO}^3\text{H}^2 \text{ pur et liq.} = \text{HgSO}^3 \text{ sol.} + \text{H}^2\text{O liq.} \text{ dég.} \\ \text{vers } 15^\circ \dots\dots\dots + 19,6 \\ \text{HgO précip.} + \text{SO}^3 \text{ sol.} = \text{HgSO}^3 \text{ sol.} \text{ dégage vers } 15^\circ \dots\dots + 40,1 \\ \text{Hg liq.} + \text{S sol.} + \text{O}^3 \text{ gaz} = \text{HgSO}^3 \text{ sol.} \text{ dégage vers } 15^\circ \dots\dots +166,1 \\ 3\text{HgO précip.} + \text{SO}^3\text{H}^2 \text{ ét.} = 3\text{HgO, SO}^3 \text{ sol.} + \text{H}^2\text{O liq.} \text{ dégage} \\ \text{vers } 15^\circ \dots\dots\dots + 13,38 \\ \text{HgOSO}^3 \text{ sol.} + 2\text{HgO précip.} = 3\text{HgOSO}^3 \text{ sol.} \text{ dég. vers } 15^\circ \dots + 10,78 \end{array}$$

Le nombre $+2^{\text{Cal}},6$, qui correspond à la formation du sulfate neutre de mercure solide, à partir de l'oxyde de mercure précipité et de l'acide sulfurique étendu, peut paraître faible à première vue, cependant il ne s'écarte guère de la chaleur de formation du sulfate de zinc anhydre, calculée de la même manière $+5^{\text{Cal}},0$; moins encore de celle du sulfate de cuivre $+3^{\text{Cal}},4$. La différence entre ces sels résulte surtout de la diversité dans l'action qu'ils éprouvent de la part de l'eau, les uns s'unissant de préférence à l'oxyde

d'hydrogène, pour former divers hydrates stables, tandis que l'autre se combine avec un excès d'oxyde de mercure.

II. Tandis que l'acide sulfurique, opposé à l'acide cyanhydrique vis-à-vis de la potasse, le déplace dans la dissolution même et sans précipitation, avec un dégagement de chaleur de $+ 25\text{Cal},4$ qui répond à la prépondérance thermique du premier acide vis-à-vis de cette base, au contraire, vis-à-vis de l'oxyde de mercure, c'est l'acide cyanhydrique, même très étendu, qui déplace complètement l'acide sulfurique, avec mise en liberté de $23\text{Cal},5$. Ce renversement des réactions ordinaires, entre l'acide cyanhydrique et l'acide sulfurique, est précisément le même que celui qui existe entre l'acide cyanhydrique et l'acide chlorhydrique; il s'explique de la même manière, par la prépondérance thermique de l'acide cyanhydrique.

III. L'acide sulfurique est également déplacé, d'une manière complète ou sensiblement, par l'acide chlorhydrique dans le sulfate de mercure. Et ce phénomène s'explique de la même manière.

Toutes ces réactions inverses des phénomènes ordinaires sont des conséquences du principe du travail maximum et en fournissent de nombreuses et remarquables confirmations.

N° 226. — Superposition des effets optiques des divers carbonos asymétriques dans une même molécule active; par MM. Ph.-A. GUYE et M. GAUTIER.

I. — PARTIE THÉORIQUE

Nous nous sommes proposé de déterminer expérimentalement les effets optiques attribuables aux divers carbonos asymétriques d'une même molécule active, et de rechercher, si possible, la loi suivant laquelle ces effets se superposent. Indépendamment de l'intérêt que cette question peut présenter en elle-même, il importe de la résoudre si l'on veut appliquer aux corps à plusieurs carbonos asymétriques les règles qui se déduisent de la formule du produit d'asymétrie pour les corps à un seul carbone asymétrique (1).

Jusqu'à présent, nos recherches nous ont montré que cette question peut être ramenée à deux principes fondamentaux dont nous donnons plus loin une première vérification.

PREMIER PRINCIPE. — Dans une molécule contenant plusieurs car-

(1) Ph.-A. GUYE, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6^e série, t. 25, p. 145; *Arch. Sc. phys. et nat. de Genève*, 3^e série, t. 26, p. 91.

bones asymétriques, chacun d'eux agit comme si tout le reste de la molécule était inactif.

Sans avoir été énoncé sous cette forme, ce principe, que l'on pourrait appeler *principe de l'indépendance des effets optiques des carbones asymétriques*, est celui dont l'un de nous a fait usage antérieurement en étudiant les corps à deux carbones asymétriques identiques. On sait, en effet, que la position du centre de gravité du schéma d'un des carbones asymétriques de l'acide tartrique, soit $\text{HO}-\text{C}(\text{COOH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$, a été déterminée en regardant le groupe $\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$ comme le plus lourd, sans prendre en considération le fait que ce groupe contient lui-même un carbone asymétrique; des raisonnements semblables ont été appliqués au valérate d'amyle, à l'oxyde d'amyle, à l'oxalate d'amyle, à la diamylamine et à la triamylamine (1).

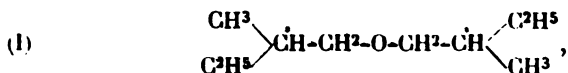
DEUXIÈME PRINCIPE. — *Les effets optiques des divers carbones asymétriques dans une même molécule s'ajoutent algébriquement.*

Ce principe de la *superposition algébrique des effets optiques des carbones asymétriques* (2) est déjà implicitement admis dans la notation des isomères actifs. Ainsi, on dit fréquemment qu'avec deux carbones asymétriques A et B, on peut concevoir quatre isomères optiques que l'on désigne d'une façon abrégée: $A+B$, $A-B$, $-A-B$, $-A+B$. Nos recherches actuelles tendent à prouver qu'il y a là plus qu'une notation et que cette loi de superposition algébrique concerne aussi les pouvoirs rotatoires.

L'importance de ces deux principes apparaît dans une de leurs conséquences qui, sans autre développement, peut s'énoncer ainsi :

Le pouvoir rotatoire d'un corps à plusieurs carbones asymétriques s'obtient a priori en évaluant l'effet optique de chaque carbone asymétrique comme si tout le reste de la molécule était inactif, et en faisant ensuite la somme algébrique de ces divers effets.

Nos premières recherches ont porté sur le cas le plus simple d'un corps à deux carbones asymétriques identiques; l'exemple choisi était l'oxyde d'amyle actif



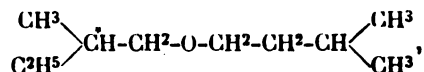
dont les deux carbones asymétriques sont marqués du signe*.

(1) GUYE, *Ann., loc. cit.*, p. 176, 179, 181, 184 et 193.

(2) Ce principe a été énoncé par M. Van't Hoff, à propos de l'acide tartrique (*Bull. Soc. chim.*, 1875, 3^e série, t. 23, p. 230), et plus récemment par le même

D'après le premier principe, chacun de ces carbones doit produire un effet optique égal à celui d'un oxyde d'amyle dont un seul radical amyle serait actif.

Pour trouver une valeur approchée de cet effet optique, nous avons préparé l'oxyde d'amyle répondant à la formule



avec un seul carbone asymétrique. Cet éther a été obtenu par réaction du bromure d'amyle actif sur l'amylate sodique dérivé de l'alcool $\text{CH}_3\text{OH---CH}_2\text{---CH} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH} \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$ préalablement débarrassé de l'alcool actif qui l'accompagne. Cet oxyde d'amyle tournait de $\alpha_p = + 0^\circ,27$ pour $L = 0^{\text{dm}},5$. Tel doit être à peu près l'effet optique d'un seul des deux carbones asymétriques de l'éther répondant à la formule I.

Comme nous venons de le dire, il ne s'agit là que d'une valeur approchée, car le radical amyle inactif n'a pas identiquement la même structure que le radical actif, et l'on sait, par les recherches de M. Binz (1), de MM. Frankland et Mac Gregor (2), de M. Freundler (3), de MM. Goldschmidt et Freund (4) (confirmées par de nombreuses observations, encore inédites, faites dans ce laboratoire), que des corps isomères n'ont pas rigoureusement des pouvoirs rotatoires identiques, même s'ils sont de constitution très voisine.

On peut cependant évaluer exactement l'activité attribuable à un seul des deux carbones asymétriques de l'oxyde d'amyle ; il suffit de masquer en quelque sorte l'effet optique de l'un de ces carbones. Expérimentalement, ce résultat est obtenu si l'on fait réagir du bromure d'amyle actif sur de l'amylate de sodium racémisé. Bien qu'on isole dans ces conditions un mélange d'oxyde actif et d'oxyde inactif non dédoublable, ce mélange doit se comporter au polarimètre comme si l'on avait annulé l'effet optique d'un seul des deux carbones asymétriques. Nous avons trouvé pour un éther préparé ainsi : $\alpha_p = + 0^\circ,25$ pour $L = 0^{\text{dm}},5$.

En résumé, l'effet optique d'un carbone asymétrique de l'oxyde

auteur (*Lagerung der Atome im Raume*, 1893, p. 119). Entre temps nous avons communiqué nos premiers résultats qui viennent à l'appui de cette manière de voir et nous ont conduits à formuler, en outre, le premier principe ci-dessus.

(1) BINZ, *Zeitsch. f. physik. Chem.*, t. 12, p. 732.

(2) FRANKLAND et MAC GREGOR, *Journ. of the chem. Soc.*, 1894, p. 1410.

(3) FREUNDLER, *Bull. Soc. chim.*, 1894; *Thèse de Paris*, 1894.

(4) GOLDSCHMIDT et FREUND, *Zeitsch. f. physik. Chem.*, t. 16, p. 304.

d'amylo répondant à la formule I est : $\alpha_D = +0^{\circ},27$ (valeur approchée) ou $\alpha_D = +0^{\circ},25$ (valeur exacte) pour $L = 0^{\text{dm}},5$, de telle sorte que, en raison du principe de la superposition algébrique, l'oxyde d'amylo à deux carbones actifs identiques devra donner une déviation double, soit : $\alpha_D = +0^{\circ},54$ (valeur approchée) ou $\alpha_D = +0^{\circ},50$ (valeur exacte) pour $L = 0^{\text{dm}},5$.

Ce point établi, nous avons préparé ce dernier oxyde en faisant réagir le bromure d'amylo actif sur l'amylate de sodium actif, et ce corps, convenablement purifié, tournait en effet de $\alpha_D = +0^{\circ},49$ pour $L = 0^{\text{dm}},5$; à 2/100 près, cette valeur est bien d'accord avec la valeur exacte calculée.

Une seconde confirmation résulte des recherches de M^{lle} Welt (1), qui a préparé récemment les hydrocarbures amyloques suivants :

| | |
|--------------------|-------------------------------|
| Éthylamylo..... | $[\alpha]_D = +6.23$ à 6.43 |
| Propylamylo..... | $+6.44$ |
| Isobutylamylo..... | $+5.88$ |
| Diamylo..... | $+11.95$ à 12.08 |

D'après les principes énoncés plus haut, le pouvoir rotatoire du diamylo, à deux carbones asymétriques, doit être approximativement égal au double du pouvoir rotatoire de l'isobutylamylo, corps très voisin d'un diamylo dont un seul radical amylo serait actif. Les mesures effectuées prouvent qu'il en est bien ainsi.

II. — PARTIE EXPÉRIMENTALE

Alcoolamyloque actif. — L'alcool actif employé pour ces recherches est le produit de la maison G. Claudon, de pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -4^{\circ},40$. La déviation polarimétrique est $[\alpha]_D = -3^{\circ},65$ pour $L = 1$ décimètre. Il contient probablement 77 à 80 0/0 d'alcool actif.

Traité par le brome et le phosphore, suivant la méthode usuelle, il se convertit en un bromure de pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = +2^{\circ},69$. C'est ce bromure qui a servi à préparer les divers oxydes décrits plus loin.

Racémisation de l'alcool amyloque actif. — Nous l'avons effectuée par le procédé de M. Le Bel, qui consiste à dissoudre du sodium dans l'alcool amyloque actif, à chasser l'excès de ce dernier par distillation, à chauffer l'amylate sodique et à décomposer ce-

(1) WELT, *Comptes rendus*, 29 octobre 1894; voir aussi la note suivante publiée dans ce recueil.

lui-ci par l'eau. Si nous insistons sur ces détails, c'est que d'excellents ouvrages fournissent à ce sujet des indications inexactes.

Ainsi, d'après le *Handbuch* de M. Beilstein (3^e édit., t. 1, p. 234), on racémise l'alcool amylique en le chauffant avec de la soude caustique; on sait que dans ces conditions le pouvoir rotatoire de l'alcool amylique n'est presque pas altéré. D'autre part, d'après le même ouvrage, l'amylate sodique serait inactif; il résulte au contraire, de nos expériences que l'amylate sodique formé à basse température conserve presque intégralement toute son activité. Par ébullition dans l'alcool amylique en excès, on arrive à affaiblir le pouvoir rotatoire de l'alcool, mais sans jamais le faire disparaître complètement. La racémisation totale ne se produit que lorsqu'on chauffe l'amylate sodique après avoir chassé autant que possible tout l'alcool amylique qui l'accompagne. Un seul traitement n'est pas suffisant. L'alcool faiblement actif que l'on isole ainsi, doit être traité encore quelques fois par le sodium. Pour donner une idée des soins que comporte la racémisation de l'alcool actif, voici, à titre d'exemple, une de ces opérations :

Un premier traitement au sodium, dans lequel on n'avait pas chassé avec grand soin les dernières traces d'alcool amylique retenues par l'amylate sodique, a donné un alcool qui tournait de $\alpha_D = -3^{\circ},85$ pour $L = 2$ décimètres, alors que l'alcool primitif accusait une déviation de $\alpha_D = -7^{\circ},30$ pour $L = 2$ décimètres.

100 grammes de ce produit partiellement racémisé, ont été traités par 6 grammes de sodium. Après six heures d'ébullition, on distille l'alcool en excès et on recueille deux fractions :

$$\left. \begin{array}{ll} \text{La 1}^{\text{re}}, \text{ avec une déviation} \dots\dots & \alpha_D = -2^{\circ}08 \\ \text{La 2}^{\text{e}}, & \dots\dots \alpha_D = -1,47 \end{array} \right\} \text{ pour } L = 2^{\text{dm}}$$

Ces deux fractions pèsent ensemble environ 75 grammes. L'amylate sodique est mis à part; les deux fractions sont réunies et traitées de nouveau par 5 grammes de sodium; l'excès d'alcool distillé est de nouveau recueilli en deux portions :

$$\left. \begin{array}{ll} \text{La 1}^{\text{re}}, \text{ tournant de } \dots\dots\dots & \alpha_D = -0^{\circ}47 \\ \text{La 2}^{\text{e}}, & \dots\dots\dots \alpha_D = -0,41 \end{array} \right\} \text{ pour } L = 2^{\text{dm}}$$

L'amylate sodique est ajouté à celui du traitement précédent, et les deux fractions réunies, pesant ensemble 50 grammes, sont de nouveau traitées par 3 grammes de sodium; on recueille de nouveau l'alcool en excès que l'on fractionne en deux parties :

$$\left. \begin{array}{ll} \text{La 1}^{\text{re}}, \text{ qui donne une déviation} \dots\dots & \alpha_D = -0^{\circ}08 \\ \text{La 2}^{\text{e}}, & \dots\dots \alpha_D = -0,00 \end{array} \right\} \text{ pour } L = 2^{\text{dm}}$$

L'amyrate sodique obtenu dans ces diverses préparations permet de régénérer un alcool qui tourne de $\alpha_p = -0^{\circ},96$ pour $L = 2$ décimètres. Cet alcool, joint à la fraction $-0^{\circ},08$, est traité par 4 grammes de sodium. L'alcool distillé ne tourne plus que de $\alpha_p = -0^{\circ},08$ pour $L = 2$ décimètres.

Alcool isoamylique inactif $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{CH}-\text{CH}^2-\text{CH}^2.\text{OH}$. — Nous avons été amenés à préparer cet alcool à l'état pur à peu près exempt d'alcool actif. Dans ce but, on se procure un alcool amylique ordinaire peu actif; parmi les divers échantillons que nous avons examinés, nous avons constaté que les alcools de provenance allemande sont généralement beaucoup moins actifs que ceux de provenance française; on peut du reste en retirer facilement un produit un peu moins actif en les distillant dans un ballon ou dans une cornue, et en arrêtant la distillation lorsque la moitié du liquide environ a passé dans le récipient. Ainsi un alcool, qui tournait primitivement de $\alpha_p = -1^{\circ},79$ pour $L = 2$ décimètres, a donné une partie distillée tournant de $\alpha_p = -1^{\circ},83$ pour $L = 2$ décimètres, tandis que la partie restant dans le ballon tournait de $\alpha_p = -1^{\circ},70$ pour $L = 2$ décimètres.

Pour isoler l'alcool inactif, on utilise la différence de solubilité des amylsulfates de baryum signalée par M. Pasteur pour isoler l'alcool actif. On transforme l'alcool en acide amylsulfurique; dans ce but, on le traite par le double de son poids d'acide sulfurique; après vingt-quatre heures, on verse dans l'eau, on traite par un excès de carbonate de baryum et on filtre. La solution filtrée, concentrée, abandonne des cristaux d'amylsulfate d'abord presque inactif, puis par concentration on obtient ce sel de plus en plus actif. Voici par exemple les déviations observées pour les diverses cristallisations d'une même préparation provenant de l'alcool ci-dessus :

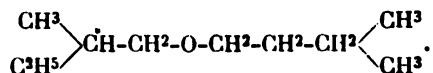
| | | | | | Pour $L = 6^{\text{m}}$. |
|-----------------------------------|-------------------------------|------|-----------------------------------|-------|---------------------------|
| 1 ^{re} cristallisation : | 5 ^{gr} d'amylsulfate | dans | 50 ^{gr} H ² O | | $\alpha_p = 0,00$ |
| 2 ^e | — | — | — | | + 0,01 |
| 3 ^e | — | — | — | | + 0,07 |
| 4 ^e | — | — | — | | + 0,12 |

L'alcool régénéré de l'amylsulfate -- il suffit pour cela de chauffer avec de l'acide chlorhydrique étendu de dix fois son poids d'eau -- n'a plus qu'une faible activité, surtout celui provenant des premières cristallisations.

L'échantillon employé pour ces recherches tournait seulement de $\alpha_p = -0,11$ pour $L = 1$ décimètre, ce qui, en admettant que

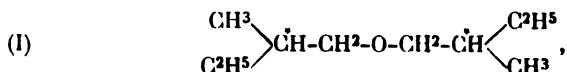
la teneur en alcool actif soit proportionnelle à la déviation, suppose la présence de 2 à 2,5 0/0 d'alcool actif dans l'alcool isoamylique employé ; c'est donc une quantité à peu près négligeable pour le but que nous poursuivions.

Oxyde d'amyle à un seul radical amyle actif

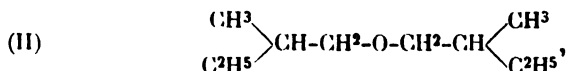


— Dans 13 grammes d'alcool isoamylique inactif décrit ci-dessus on dissout 3 grammes de sodium ; on ajoute ensuite 20 grammes de bromure d'amyle actif et l'on chauffe pendant une heure et demie au réfrigérant ascendant. On distille, reprend encore le bromure de sodium formé par l'éther, et après plusieurs distillations fractionnées au tube Hempel-Monnet, on obtient un oxyde d'amyle passant à 170°,4, de densité 0,774 à la température ordinaire et donnant au polarimètre la déviation $\alpha_p = +0,29$ pour $L = 0^{\text{dm}},5$.

Oxyde d'amyle à un radical actif et à un radical racémisé (1). — Dans 165 grammes d'alcool amylique racémisé on dissout 9^{gr},4 de sodium et on ajoute 60 grammes de bromure d'amyle actif. L'opération, conduite comme la précédente, permet d'isoler environ 75 grammes d'un oxyde d'amyle passant à 169°, d'une densité de 0,776, qui est en réalité un mélange d'oxyde actif



et d'oxyde inactif non dédoublable



mais qui doit se comporter au polarimètre comme le corps de formule I dont un carbone asymétrique serait sans action sur la lumière polarisée.

Examiné au polarimètre, il donne :

$$\alpha_p = +0,25 \text{ pour } L = 0,5^{\text{dm}}.$$

Oxyde d'amyle actif (à deux radicaux amyles actifs). — Dans 250 grammes d'alcool actif, on dissout peu à peu et par petites portions 10^{gr},60 de sodium, en évitant toute élévation de tempéra-

(1) Désignation abrégée pour indiquer que la réaction est faite à partir de l'alcool racémisé.

ture ; puis on ajoute 70 grammes de bromure d'amyle et achève l'opération comme les précédentes.

Afin d'éviter une racémisation partielle de l'alcool amylique sous l'action du sodium, on est obligé d'opérer avec un grand excès d'alcool amylique ; la séparation de l'oxyde d'amyle, par distillation fractionnée, nécessite d'être menée avec d'autant plus de soin.

Cet oxyde actif distille à 169° ; il a une densité de 0,774 à la température ordinaire et donne, dans les mêmes conditions, les résultats polarimétriques suivants : $\alpha_p = +0,49$ pour $L = 0^{\text{dm}},5$.

Discussion des résultats. — Les trois oxydes d'amyle sont caractérisés par les déviations suivantes rapportées à $L = 0^{\text{dm}},5$.

| | |
|--|---------------------------|
| Oxyde à un radical actif et à un radical inactif.. | $\alpha_p = +0^{\circ}29$ |
| Oxyde à un radical actif et à un radical racémisé. | $+0,25$ |
| Oxyde à deux radicaux actifs..... | $+0,49$ |

Si l'on se reporte au mode de préparation de ces trois corps, on constate que la déviation observée chez le premier est plutôt un peu forte ; en tenant compte de la faible activité de l'alcool isoamylique employé et en supposant qu'elle augmente le pouvoir rotatoire d'une quantité proportionnelle à la moitié du rapport entre la rotation de l'alcool actif et celle du troisième oxyde d'amyle, il en résulte une correction de $0^{\circ},02$. La déviation est donc ramenée de $+0^{\circ},29$ à $+0^{\circ},27$.

Pour le deuxième oxyde, la correction faite de la même manière n'atteint que les millièmes de degré ; elle rentre donc dans les limites des erreurs d'expérience.

On remarquera enfin que la rotation donnée par le troisième oxyde est certainement un minimum ; malgré les soins qui ont été pris pour prévenir la racémisation de l'amylate sodique, il est peu probable qu'elle ait été complètement évitée ; c'est ce qui explique pourquoi la déviation $+0^{\circ},49$ est un peu inférieure au double de la déviation $0^{\circ},25$ du deuxième oxyde ; la petitesse de l'écart semble bien indiquer que l'erreur provenant de ce chef est certainement peu considérable.

Pouvoirs rotatoires spécifiques. — En tenant compte de la correction ci-dessus, les pouvoirs rotatoires spécifiques prennent les valeurs suivantes :

| | | | | |
|------|---------------|-----------------------------------|-------|------------------|
| I. | Oxyde d'amyle | $+ \frac{0,27}{0,5 \times 0,774}$ | | $= +0^{\circ}70$ |
| II. | — | $+ \frac{0,25}{0,5 \times 0,776}$ | | $= +0,64$ |
| III. | — | $+ \frac{0,49}{0,5 \times 0,774}$ | | $= +1,27$ |

Nous ne tarderons pas à publier la suite de nos recherches relatives à des corps à deux carbones asymétriques différents.

(Laboratoire de chimie de l'Université de Genève.)

N° 227. — Sur les hydrocarbures actifs à radicaux amyliques ;
par M^{lle} I. WELT.

L'étude des hydrocarbures actifs contenant le radical amyle a fait l'objet des recherches de Wurtz (1) et plus récemment de M. Le Bel (2) et de M. Just (3). Il m'a paru intéressant de reprendre cette étude pour déterminer les pouvoirs rotatoires de quelques termes de cette série (4).

L'iodure d'amyle employé pour ces recherches provenait d'une préparation dans laquelle on avait mis en œuvre 400 grammes d'alcool amylique actif, $([\alpha]_D = -4,40$; c'est le même alcool qui a été employé par MM. Guye et Chavanne ; il est un peu moins actif que celui employé par M. Le Bel pour préparer le méthylamyle et plus actif que celui employé par M. Just pour préparer l'éthylamyle et le diamyle. Le produit purifié par l'acide sulfurique distillait entre 139 et 144° (H moyen = 727) ; il avait donné au polarimètre les résultats suivants :

$$\alpha_p = +5,58 \text{ pour } L = 1^{\text{dm}}; \quad d = 1,48, \text{ d'où } [\alpha]_D = +3,77;$$

ce n'est donc pas un produit actif chimiquement pur si on le compare à l'iodure de M. Le Bel ($[\alpha]_D = +5,87$), mais les observations polarimétriques n'en conservent pas moins leur valeur relative, point essentiel pour le but poursuivi dans ces recherches.

La méthode adoptée pour transformer l'iodure d'amyle en hydrocarbures (éthylamyle, propylamyle, butylamyle) est celle indiquée par Wurtz. Cette méthode consiste à chauffer l'iodure d'amyle avec un iodure alcoylé ($\text{IC}^3\text{H}^5, \text{IC}^3\text{H}^7, \text{IC}^4\text{H}^9$) en présence de sodium. Dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, on introduit les corps en proportions moléculaires (par exemple, 1 mol. IC^3H^{11} , 1 mol. IC^3H^5 , 2 at. Na) ; on laisse d'abord réagir à froid : au début le sodium se recouvre d'un dépôt bleu caractéristique, qui disparaît lorsqu'on continue à chauffer à l'ébullition jusqu'à transformation totale du sodium en iodure ; cette opération exige plusieurs jours.

(1) *Ann. Chim. Phys.* (3), t. 44, p. 275.

(2) *Bull. Soc. chim.* (2), t. 25, p. 565.

(3) *Lieb. Ann. Ch.*, t. 220, p. 157.

(4) Cette publication est le développement d'une note des *Comptes rendus* du 29 octobre 1894.

Les produits de la réaction sont ensuite distillés et fractionnés au moyen d'un tube Hempel-Monnet. Malgré tous les soins apportés à cette dernière opération, il est presque impossible d'obtenir un hydrocarbure exempt d'iodure, en raison du peu de différence entre les points d'ébullition des corps à séparer. Voici en effet ces températures d'ébullition d'après l'ouvrage de Beilstein (1) :

| | | | |
|--------------------|----------|----------------------|-----|
| Éthylamyle..... | 90° | Iodure d'éthyle..... | 72° |
| Propylamyle..... | inconnue | — de propyle..... | 102 |
| Isobutylamyle..... | 132 | — d'isobutyle..... | 120 |
| Diamyle..... | 159 | — d'amyle..... | 144 |

Pour enlever les dernières traces d'iodure, Wurtz chauffait encore en tube scellé l'hydrocarbure avec du sodium métallique. Dans le cas particulier on n'a pas osé pratiquer ce mode de purification qui devait produire un commencement de racémisation des hydrocarbures actifs, ainsi qu'on a pu le vérifier.

C'est pourquoi ces derniers ont tous une densité un peu trop forte qui accuse la présence d'une certaine quantité d'iodure alcoylé; on a du reste fondé là-dessus un mode de correction des valeurs de $[\alpha]_D$ qui sera indiqué plus loin.

Éthylamyle $\frac{\text{CH}_3}{\text{C}_2\text{H}_5} > \text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_3$. — La préparation a été effectuée sur 70 grammes d'iodure d'amyle actif. On a chauffé pendant trois jours au bain d'huile à 120°; les produits qui ont été ensuite distillés étaient un peu rougeâtres; ils ont été fractionnés cinq fois.

On a obtenu enfin 9 grammes environ d'éthylamyle passant entre 80-88°. Une partie de l'iodure d'amyle se transforme en diamyle, ce qui explique la petitesse du rendement.

Mesures du pouvoir rotatoire (2).

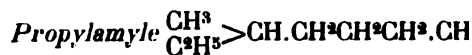
| | | | |
|------------|--------------------|----------------------------|-----------------------|
| A 17°..... | $\alpha_D = +2,02$ | pour $L = 0,5^{\text{dm}}$ | |
| A 60°..... | $\alpha_D = +1,81$ | — | (3 observ. seulement) |
| | $d_{10} = 0,7806,$ | $d_{58} = 0,7313.$ | |

Avec ces éléments on calcule :

$$\begin{aligned} d_{17} &= 0,773, & d_{60} &= 0,729. \\ \text{A } 17^\circ \dots\dots\dots [\alpha]_D &= \frac{+2,02}{0,5 \times 0,773} = +5,22 \\ \text{A } 60^\circ \dots\dots\dots [\alpha]_D &= \frac{+1,83}{0,5 \times 0,729} = +5,03 \end{aligned}$$

(1) *Beilstein*, 3^e édit., t. 1.

(2) Sauf indication contraire, les mesures de pouvoir rotatoire sont des moyennes déduites d'une dizaine d'observations.



été effectuée sur 86 grammes d'iodure d'amyloxy pendant cinq jours au bain d'huile à 135° ; puis après distillation, faite au bain de sable, on a obtenu 6 grammes environ d'iodure à 110 et 120°.

Cet hydrocarbure n'a pas encore été découpé.

Mesures du pouvoir rotatoire

A 16°..... $\alpha_D = + 2,1$

A 54°..... $\alpha_D = + 2,1$

$d_{16} = 0,7075, \quad d_{54} =$

Avec ces éléments on calcule :

$d_{16} = 0,7075, \quad d_{54} =$

A 16°..... $[\alpha]_D = \frac{+}{0,5} \times$

A 54°..... $[\alpha]_D = \frac{+}{0,5} \times$



effectuée sur 83 grammes d'iodure d'amyloxy pendant quatre jours au bain d'huile à 140°. La distillation a été faite au bain de sable ; puis après qu'on a recueilli 7 grammes d'un liquide passant en

Mesures du pouvoir rotatoire

A 20°..... $\alpha_D = + 2,1$

A 54°..... $\alpha_D = + 1,1$

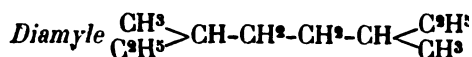
$d_{16,5} = 0,8813, \quad d_{54} =$

Avec ces éléments on calcule :

$d_{20} = 0,7266, \quad d_{54} =$

A 20°..... $[\alpha]_D = \frac{+}{0,5} \times$

A 54°..... $[\alpha]_D = \frac{+}{0,5} \times$



préparation a été effectuée sur 70 grammes

chauffé pendant six jours. Les produits de la distillation au bain de sable ont été fractionnés quatre fois et l'on a recueilli 15 grammes passant entre 153-157°.

Mesures du pouvoir rotatoire.

A 21°. $\alpha_p = +9,32$ pour $L = 1,0^{\text{dm}}$

A 78°..... $\alpha_p = +4,17$ pour $L = 0,5^{\text{dm}}$

$$d_{21} = 0,7301, \quad d_{38} = 0,7049.$$

Avec ces éléments on calcule :

$$d_{18} = 0,691.$$

$$\text{A } 21^\circ \dots\dots\dots [\alpha]_D = \frac{+9,32}{1 \times 0,7301} = +12,08$$

$$\text{A } 78^\circ \dots\dots\dots [\alpha]_D = \frac{+4,17}{0,5 \times 0,691} = +12,07$$

2^{me} Échantillon. — Dans les préparations précédentes on a toujours recueilli une partie liquide passant au-dessus de 145°. Ces divers liquides ont été réunis et soumis à des distillations fractionnées, ce qui a permis d'isoler un second échantillon de dianyle bouillant entre 154-156°.

Mesures du pouvoir rotatoire.

A 17° $\alpha_p = +4,42$ pour $L = 0,5^{\text{dm}}$

$$d_{16.5} = 0,7404.$$

Avec ces éléments on calcule :

$$d_{17} = 0,740.$$

$$\text{A } 17^\circ \dots\dots\dots [\alpha]_D = \frac{+4,42}{0,5 \times 0,740} = +11,95$$

Valeurs corrigées du pouvoir rotatoire spécifique.

Comme je l'ai indiqué plus haut, les densités des hydrocarbures sont un peu plus fortes que celles indiquées par Wurtz et Schorlemmer, ce qui indique la présence d'un peu d'iodyure alcoylé. Ces densités ont donné lieu aux calculs de correction suivants :

1. *Éthylamyle*. — On a trouvé pour cet hydrocarbure $d_{17} = 0,7734$.

D'après Just (1) on a $d_{20} = 0,6895$.

En supposant le même coefficient de dilatation que celui qui a été trouvé plus haut, on déduit de ce chiffre $d_{17} = 0,6926$, soit en nombre ronds 0,693.

(1) *Lieb. Ann. Ch.*, t. 222, p. 167.

La densité de l'iodure d'éthyle à 17° est 1,941.

Avec ces données on calcule que le produit sur lequel j'ai opéré contient, sur 100 centimètres cubes, à 17° :

| | | |
|-------|---|------------|
| 6,45 | IC ^{cc} H ⁵ | 12,5 |
| 93,55 | C ² H ⁵ .C ⁵ H ¹¹ | 64,9 |
| | | <hr/> 77,4 |

Au lieu d'un hydrocarbure pur on s'est donc servi d'une solution de 64,9 grammes d'hydrocarbure dilué au volume de

$$\frac{77,4}{0,773} = 100^{\text{cc}}, 1.$$

Appliquant la formule relative au pouvoir rotatoire des corps en solution, on trouve :

$$[\alpha]_D = \frac{+2,02 \times 100,1}{0,5 \times 64,9} = +6,23.$$

En prenant comme densité de l'éthylamyle celle trouvée par Schorlemmer (1), soit $d_{17,5} = 0,6819$, on trouverait, tous calculs faits

$$[\alpha]_D = +6,43.$$

Avec la densité indiquée par Wurtz (2), soit $d_0 = 0,7069$, on trouverait tous calculs faits :

$$[\alpha]_D = +6,29.$$

Ces trois valeurs (+6,23, +6,29, +6,43) conduisent à une valeur moyenne = +6,32.

II. *Propylamyle*. — Cet hydrocarbure n'ayant pas encore été décrit, on a adopté comme valeur exacte de la densité le nombre moyen entre les densités de l'éthylamyle et de l'isobutylamyle, soit

$$d_{17,5} = 0,682 \text{ pour l'éthylamyle,}$$

$$d_{17} = 0,711 \text{ pour l'isobutylamyle,}$$

ce qui donne $d_{17} = 0,696$ pour le propylamyle, nombre que l'on peut prendre tel quel pour d_{16} .

Pour l'iodure de propyle on a pris : $d_{16} = 1,747$; tous calculs faits, on trouve :

$$[\alpha]_D = +6,44.$$

III. *Isobutylamyle*. — La densité d'après Wurtz (1) est 0,7274. Avec nos coefficients on calcule $d_{20} = 0,7095$, soit en nombre ronds

(1) *Beilstein, Handb. d. org. Chem.*, 9^e édit., t. 104.

(2) *Ann. Chim. Phys.* (3), t. 44, p. 276.

0,710. Pour l'iodure d'isobutyle à 20° on a $d_{20} = 1,608$ (Beilstein) (1).
Tous calculs faits, on trouve :

$$[\alpha]_D = +5,88.$$

IV. *Diamyle*. — La densité du diamyle était très voisine de celle indiquée par divers savants (0,7301 à 21° au lieu de 0,7463 à 22° (Just) ; cette densité un peu forte paraît indiquer la présence d'un peu d'iodure d'amyle dans le produit de M. Just) ; il n'y avait donc pas lieu de faire la correction.

Valeurs corrigées de $[\alpha]_D$ aux températures élevées.

Les valeurs corrigées de $[\alpha]_D$ aux températures élevées ont été obtenues en multipliant les valeurs trouvées par le rapport de la valeur corrigée à la valeur trouvée à basse température.

I. *L'éthylamyle* :

$$[\alpha]_D \text{ à } 60^\circ, \text{ corrigé} \dots\dots\dots \frac{+5,03 \times 6,32}{5,22} = +6,09$$

II. *Propylamyle* :

$$[\alpha]_D \text{ à } 54^\circ, \text{ corrigé} \dots\dots\dots \frac{+6,09 \times 6,44}{6,28} = +6,25$$

III. *Isobutylamyle* :

$$[\alpha]_D \text{ à } 51^\circ, \text{ corrigé} \dots\dots\dots \frac{+5,43 \times 5,88}{5,64} = +5,66$$

L'ensemble des valeurs observées et corrigées se trouve réuni dans les deux tableaux suivants :

TABLEAU I. — *Pouvoirs rotatoires à la température ordinaire.*

| | Valeurs
observées.
$[\alpha]_D$. | Valeurs corrigées.
$[\alpha]_D$. | Tempé-
ratures. |
|--------------------|---|--------------------------------------|--------------------|
| Éthylamyle..... | + 5,22 | +6,23 à +6,43 | 17° |
| Propylamyle..... | + 6,28 | +6,44 | 16 |
| Isobutylamyle..... | + 5,64 | +5,88 | 20 |
| Diamyle I..... | +12,08 | " | 21 |
| — II..... | +11,95 | " | 17 |

TABLEAU II. — *Pouvoirs rotatoires à une température élevée.*

| | Valeurs
observées.
$[\alpha]_D$. | Valeurs corrigées.
$[\alpha]_D$. | Tempé-
ratures. |
|--------------------|---|--------------------------------------|--------------------|
| Éthylamyle..... | + 5,03 | +6,09 | 60° |
| Propylamyle..... | + 6,09 | +6,25 | 54 |
| Isobutylamyle..... | + 5,43 | +5,66 | 57 |
| Diamyle I..... | +12,06 | " | 78 |

(1) BEILSTEIN, *loc. cit.*, t. 4.

On voit par ces observations que le pouvoir rotatoire est peu altéré par une élévation de température.

Voici maintenant les remarques générales que l'on peut formuler sur les résultats de ces recherches, entreprises dans le but de vérifier quelques-unes des conséquences de la formule du produit d'asymétrie.

On constatera en premier lieu que tous les hydrocarbures étudiés sont dextrogyres, ainsi qu'on pouvait le prévoir.

En second lieu, les pouvoirs rotatoires des hydrocarbures à un seul carbone asymétrique

| | |
|--------------------|---------------------------------------|
| Éthylamyle..... | $[\alpha]_D = +6,23 \text{ à } +6,43$ |
| Propylamyle..... | $+6,44$ |
| Isobutylamyle..... | $+5,88$ |

passent par un maximum. Ce maximum ne doit cependant être affirmé qu'avec les plus grandes réserves, car, d'une part, les valeurs de $[\alpha]_D$ sont relativement très voisines les unes des autres, et les différences, surtout entre les deux premières valeurs, sont à peu près de l'ordre des erreurs d'expérience ; d'autre part, le terme isobutylamyle n'est pas strictement comparable aux deux autres chez lesquels les radicaux éthyle et propyle appartiennent à la série normale. Pour ces raisons, la position exacte du maximum reste indécise, mais son existence ne saurait être mise en doute ; elle résulte, dans tous les cas, de la presque égalité des valeurs de $[\alpha]_D$, fait qui caractérise le passage par le maximum [voir, par exemple, la série des éthers-sels de l'alcool amylique de MM. GUYE et CHAVANNE (1) et celle des éthers-sels de l'acide glycérique de MM. FRANKLAND et MAC GREGOR (2)].

Si l'on calcule les valeurs du produit d'asymétrie par la formule simplifiée (3)

$$P = \frac{(a-b)(a-c)(a-d)(b-c)(b-d)(c-d)}{(a+b+c+d)^6},$$

pour les premiers termes de cette série, on trouve :

| | $P \times 10^6$ |
|---|-----------------|
| Éthylamyle..... | 195 |
| Propylamyle..... | 321 |
| Butylamyle..... | 371 |
| Pentylamyle (diamyle à un seul radical actif).... | 374 |
| Hexylamyle..... | 355 |

(1) GUYE et CHAVANNE, *Comptes Rendus*, 19 novembre 1894.

(2) FRANKLAND et MAC GREGOR, *Journ. of. Chem. Soc.*, 1894.

(3) GUYE, *Comptes rendus*.

C'est le pentylamyle qui correspond au maximum ; on constate, en outre, que les valeurs de P sont très rapprochées les unes des autres pour les trois termes consécutifs de la série, dans le voisinage du maximum (butylamyle, pentylamyle, hexylamyle).

En troisième lieu, on remarquera que le pouvoir rotatoire du diamyle est environ le double de celui des termes qui le précèdent. Ce résultat est conforme aux idées développées par MM. Guye et Gautier (1), d'après lesquels le pouvoir rotatoire d'un corps à deux carbones asymétriques identiques, tels que le diamyle, doit être égal au double du pouvoir rotatoire d'un diamyle contenant un radical amyle actif et un radical amyle inactif.

(Travail fait au laboratoire de chimie de l'Université de Genève.)

N° 228. — Nitrosalicylates de bismuth ; par M. H. CAUSSE.

La double décomposition qui a lieu entre un salicylate soluble et le nitrate de bismuth, double décomposition qui engendre du salicylate de bismuth insoluble, est le plus souvent incomplète ; à moins de neutraliser le liquide par un alcali, il reste toujours une faible quantité des composés.

Les eaux-mères deviennent le siège d'une réaction dont l'effet est différent suivant la concentration, mais dont la cause, toujours identique, réside dans la formation d'un nitrosalicylate de bismuth. Tantôt elles abandonnent de longues aiguilles blanches et soyeuses, tantôt un précipité cristallin de couleur variant du jaune à l'orangé.

Au cours de nos recherches sur le salicylate de bismuth (2), nous avons fréquemment observé qu'il se colorait en rouge, et, suivant un usage reçu, la coloration était attribuée à la présence du fer. Cependant, dans bien des essais où les réactifs n'accusaient pas la présence de ce métal, le salicylate était teinté ; parfois même la coloration, assez prononcée au moment de la préparation, s'atténuait pendant la dessiccation ; dans d'autres cas, l'inverse se produisait.

Tous ces indices, et bien d'autres observations qu'il serait trop long de relater ici, indiquaient que le bismuth n'était pas étranger aux réactions et que la formation des différents sels présentait des

(1) *Arch. des sciences phys. et nat.*, 1893, t. 20, p. 172 ; *Comptes rendus*, 29 octobre 1894.

(2) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1891.

SOC. CHIM., 3^e SÉR., T. XI, 1894. — *Mémoires*.

points communs avec les faits que nous avons étudiés la constitution du bismuth (1).

Dans ce travail, corroboré par M. B. ou a montré, d'une part le rôle des fluorures, d'autre part que l'aspect jaune citrin du bismuth, de l'oxyde de bismuth avec les fluorures galloque.

Les mêmes remarques sont applicables au salicylate neutre est incolore, le sel bismuthique est rouge orangé.

3-Nitrosalicylate de bismuth (OH).

— On dissout 20 grammes d'acide salicylique dans 100 centimètres cubes d'acide acétique, on ajoute 150 centimètres cubes d'eau distillée et 15 grammes de nitrate neutre de bismuth. Au moment du mélange, il se produit une coloration violette, qui passe au brun ; en même temps, la température s'élève et devient énergique si on ne refroidit pas de contact, il se sépare de fines aiguilles tout le liquide.

Le même nitrosalicylate se dépose en même temps que l'eau-mère de la préparation du salicylate de bismuth que nous avons indiqué ; il se sépare de l'eau-mère et leur formation se prolonge pendant plusieurs jours.

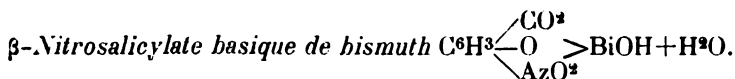
Quel que soit le procédé employé, les produits sont comprimés pour enlever l'eau-mère, puis lavés à l'eau distillée et desséchés.

On obtient un amas d'aiguilles feutrées qui, sous l'influence d'une chaleur bouillante décompose en acide β -nitrosalicylique et bismuth et que le perchlorure de fer colore en rouge.

Composition. — La formule du nitrosalicylate de bismuth dédoubleant un poids connu de ce composé avec le même liquide chargé d'acide chlorhydrique pour éliminer la petite quantité de métal qui est dissoute est dosé par voie alcalimétrique.

d'oxyde. Comme le montrent les chiffres suivants, il y a accord entre ceux que donnent la théorie et l'expérience.

| | Trouvé | | Calculé. |
|----------------------------------|--------|-------|----------|
| | I. | II. | |
| $C^7H^5.AzO^2.O^3$ 0/0 | 70.15 | 70.10 | 69.40 |
| BiO^3 0/0 | 28.90 | 28.95 | 29.40 |



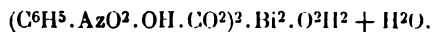
— Dans un ballon de capacité convenable, on introduit une solution de 20 grammes d'acide salicylique dans 100 centimètres cubes d'acide acétique et 300 centimètres cubes de solution saturée de nitrate de potasse contenant 30 grammes de nitrate de bismuth. Le mélange se colore et dégage des bulles gazeuses, on favorise la réaction en chauffant au bain-marie à 40-45°; lorsqu'elle est devenue vive, le ballon est retiré du bain et abandonné à la température ordinaire. Il se forme un magma cristallin qui est traité et purifié comme le sel neutre.

Le β -nitrosalicylate basique de bismuth est en petites aiguilles jaune citron, possédant les mêmes propriétés que le sel précédent. Il est dissocié par l'eau, coloré en rouge par le perchlorure de fer, et la seule différence, outre l'aspect, consiste en une teneur plus grande en oxyde de bismuth.

En appliquant à ce composé la méthode d'analyse que nous avons indiquée plus haut, il a donné des nombres s'accordant avec ceux de la formule qui lui a été attribuée.

| | Trouvé | | Calculé. |
|----------------------------------|--------|-------|----------|
| | I. | II. | |
| $C^7H^5.AzO^2.O^3$ 0/0 | 43.20 | 43.10 | 42.90 |
| BiO^3 0/0 | 54.20 | 54.30 | 54.79 |

Sous- β -nitrosalicylate de bismuth



— Il se dépose quand on neutralise par le carbonate de soude le liquide qui a donné le sel basique. Si l'on a soin de laisser une légère réaction acide, il se présente sous la forme d'un précipité cristallin composé d'aiguilles microscopiques de couleur rouge orangé.

points communs avec les faits que nous avons signalés, quand nous avons établi la constitution du dermatol ou sous-gallate de bismuth (1).

Dans ce travail, corroboré par M. le professeur Cazeneuve (2), on a montré, d'une part le rôle des fonctions phénoliques, et d'autre part que l'aspect jaune citron du dermatol était dû à la combinaison de l'oxyde de bismuth avec les fonctions phénoliques de l'acide gallique.

Ici les mêmes remarques sont applicables; en effet, le nitrosalicylate neutre est incolore, le sel basique est jaune, les sous-sels sont rouge orangé.

β-Nitrosalicylate de bismuth ($C^6H^3.AzO^2.OH.CO^2$) $_2Bi + 2H^2O$. — On dissout 20 grammes d'acide salicylique dans 100 centimètres cubes d'acide acétique, on ajoute 150 centimètres cubes d'eau distillée et 15 grammes de nitrate neutre de bismuth dissous dans 50 centimètres cubes de solution saturée de nitrate de potassium. Au moment du mélange, il se développe une coloration violette, qui passe au brun; en même temps des bulles gazeuses apparaissent, la température s'élève peu à peu, et la réaction deviendrait énergique si on ne refroidissait; après quelques heures de contact, il se sépare de fines aiguilles qui fluissent par envahir tout le liquide.

Le même nitrosalicylate se dépose en abandonnant à elle-même l'eau-mère de la préparation du salicylate de bismuth par le procédé que nous avons indiqué; il se sépare à la longue des aiguilles, et leur formation se prolonge pendant plusieurs mois.

Quel que soit le procédé employé, les cristaux sont séparés, essorés, comprimés pour enlever l'eau-mère très acide, desséchés à l'air, puis lavés à l'eau distillée et desséchés de nouveau.

On obtient un amas d'aiguilles feutrées incolores que l'eau bouillante décompose en acide *β*-nitrosalicylique et en oxyde de bismuth et que le perchlorure de fer colore en un rouge intense.

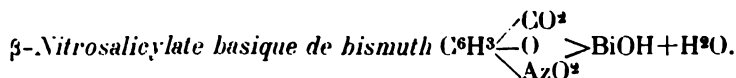
Composition. — La formule du nitrosalicylate a été établie en dédoublant un poids connu de ce composé par l'eau bouillante, ensuite avec le même liquide chargé d'hydrogène sulfuré, pour éliminer la petite quantité de métal qui échappe à la dissociation; l'acide est dosé par voie alcalimétrique, et le bismuth à l'état

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1893.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, 1893.

d'oxyde. Comme le montrent les chiffres suivants, il y a accord entre ceux que donnent la théorie et l'expérience.

| | Trouvé | | Calculé. |
|----------------------------------|--------|-------|----------|
| | I. | II. | |
| $C^7H^5.AzO^2.O^3$ 0/0 | 70.15 | 70.10 | 69.40 |
| BiO^3 0/0 | 28.90 | 28.95 | 29.40 |



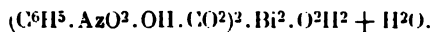
— Dans un ballon de capacité convenable, on introduit une solution de 20 grammes d'acide salicylique dans 100 centimètres cubes d'acide acétique et 300 centimètres cubes de solution saturée de nitrate de potasse contenant 30 grammes de nitrate de bismuth. Le mélange se colore et dégage des bulles gazeuses, on favorise la réaction en chauffant au bain-marie à 40-45°; lorsqu'elle est devenue vive, le ballon est retiré du bain et abandonné à la température ordinaire. Il se forme un magma cristallin qui est traité et purifié comme le sel neutre.

Le β -nitrosalicylate basique de bismuth est en petites aiguilles jaune citron, possédant les mêmes propriétés que le sel précédent. Il est dissocié par l'eau, coloré en rouge par le perchlorure de fer, et la seule différence, outre l'aspect, consiste en une teneur plus grande en oxyde de bismuth.

En appliquant à ce composé la méthode d'analyse que nous avons indiquée plus haut, il a donné des nombres s'accordant avec ceux de la formule qui lui a été attribuée.

| | Trouvé | | Calculé. |
|----------------------------------|--------|-------|----------|
| | I. | II. | |
| $C^7H^5.AzO^2.O^3$ 0/0 | 43.20 | 43.10 | 42.90 |
| BiO^3 0/0 | 54.20 | 54.30 | 54.79 |

Sous- β -nitrosalicylate de bismuth



— Il se dépose quand on neutralise par le carbonate de soude le liquide qui a donné le sel basique. Si l'on a soin de laisser une légère réaction acide, il se présente sous la forme d'un précipité cristallin composé d'aiguilles microscopiques de couleur rouge orangé.

Traité comme les sels précédents et analysé par le même procédé, il répond à la formule ci-dessus.

| | Trouvé | | Calculé. |
|-----------------------------|--------|-------|----------|
| | I. | II. | |
| $C^7H^5AzO^5$ 0/0 | 44.30 | 44.10 | 44.80 |
| BiO^3 0/0 | 50.45 | 50.50 | 50.01 |

Acide-β-nitrosalicylique $C^6H^3 \begin{cases} \text{CO}^2\text{H} & (1) \\ \text{OH} & (2) \\ \text{AzO}^2 & (5) \end{cases}$ — Cet acide, isolé par

l'action de l'eau bouillante sur l'un quelconque des nitrosalicylates, débarrassé de la petite quantité d'oxyde de bismuth entraîné par l'hydrogène sulfuré et cristallisé dans l'eau, fond à 227°.5. Il donne avec le perchlorure de fer une coloration rouge sang; avec l'eau de baryte en léger excès, un nitrosalicylate en lamelles jaune citron. Ces réactions, ajoutées à celle des sels de bismuth, permettent de conclure qu'il se produit, dans l'action du nitrate de bismuth sur l'acide salicylique, de l'acide β-nitrosalicylique.

Des recherches précédentes, il résulte que, même en solution étendue, l'acide nitrique combiné à l'oxyde de bismuth transforme l'acide salicylique en acide β-nitrosalicylique susceptible de donner une série de sels dont l'aspect varie avec la composition. Cette propriété, l'acide nitrosalicylique semble la devoir à la présence du groupe AzO^2 dans sa molécule; il se passe ce qui a lieu d'ordinaire pour les autres composés nitrés; la fonction phénolique se trouve exaltée. Son aptitude à la combinaison, rendue par là plus grande, explique l'existence d'une série de composés que jusqu'ici on n'a pu obtenir avec l'acide salicylique. Quant à la coloration rouge du salicylate de bismuth, en admettant la présence du fer, il est difficile de l'attribuer à un salicylate de ce métal. Elle est due à un nitrosalicylate; encore son rôle est-il discutable.

Si l'on fait évaporer au bain-marie un mélange de sous-nitrate de bismuth cristallisé et de salicylate de sodium, vers la fin de l'opération la masse pâteuse s'échauffe, dégage de la vapeur nitreuse, et en quelques minutes le tout se colore en rouge; dans ce cas, la teinte est évidemment provoquée par la formation d'un nitrosalicylate de bismuth, ce qui montre que le fer ne paraît nullement indispensable pour colorer le salicylate de bismuth.

N° 229. — Sur les matières colorantes sulfonées dérivées du triphénylméthane; par M. Maurice PRUDHOMME.

Les dérivés sulfonés des diamido- et triamidotriphénylcarbinols

ERRATA

Rapport sur les comptes du Trésorier (1893).

Page II, ligne 12. — *Au lieu de : l'agents, lire : agents.*

Page III, ligne 6 en montant. — *Au lieu de : présence, lire : payement.*

(Tome 41)

Page 66, ligne 5. — *Au lieu de : Scheele, lire : Scheele.*

Page 70, ligne 6. — *Au lieu de : Pagy, lire : Nagy.*

Page 91, ligne 12. — *Au lieu de : trapézoïdes, lire : trapézoïdres.*

— ligne 12. *Au lieu de : en, lire : un.*

— ligne 4 en montant. — *Au lieu de : sous-sulfate, lire : sous-sulfure.*

Page 92, ligne 4. — *Au lieu de : Fe³S², lire : Fe²S³.*

Page 117, tableau. — *Au lieu de : dans cent parties du mélange, lire : poids d'alcool dans cent parties d'eau.*

Page 118, ligne 4. — *Au lieu de : peu, lire : beaucoup fermentées.*

Page 351, en titre. — *Au lieu de : Marius, lire : Maurice.*

Page 382, ligne 10. — *Au lieu de : ruthiénate, lire : ruthéniate.*

Page 531, ligne 19. — *Au lieu de : Ramelsberg, lire : Rammelsberg.*

Page 673, ligne 8 en montant. — *Au lieu de : Buitenzong, lire : Buitenzorg.*

Page 677, note. — *Au lieu de : Lœvig, lire : Læwig.*

Page 733, ligne 7 en montant. — *Au lieu de : Briégleh, lire : Briegleb.*

— ligne 6 en montant. — *Au lieu de : Paschkowez Ny, lire : Paschko-wezky.*

Page 737, ligne 13. — *Au lieu de : Buitenzong, lire : Buitenzorg.*

Page 995, ligne 18. — *Au lieu de : carborandum, lire : carborundum.*

(Tome 42)

Page 5, ligne 12. — *Au lieu de : sur lire : par.*

Page 6, ligne 5. — *Au lieu de : E. Mich, lire : EMICH.*

— ligne 8 en montant. — *Au lieu de : anhydre, lire : anhydride.*

Page 51, tableau (2^e col., point de fusion du sulfate de sodium). — *Au lieu de : 843°, lire : 899°.*

Page 52, ligne 18. — *Au lieu de : = 3H²O, lire : + 3H²O.*

Page 53, ligne 5 en montant. — *Au lieu de : sulfate, lire : sulfure.*

Page 59, ligne 15 en montant. — *Au lieu de : clitnonite, lire : clintonite.*

— ligne 5 en montant. — *Au lieu de : zincowidite, lire : zinnwaldite.*

Page 113, ligne 7. — *Au lieu de : JAKMANN, lire : JAUMANN.*

Page 115, ligne 16 formule.

$$\text{Au lieu de : } \frac{x + \frac{2}{v}(1 + \sqrt{1+v})}{x + \frac{2}{v}(1 - \sqrt{1+v})}, \quad \text{lire : } \frac{x + \frac{2}{v(1 + \sqrt{1+v})}}{x + \frac{2}{v(1 - \sqrt{1+v})}}.$$

Cette expérience montre accessoirement que la fuchsine acide est colorée en solution neutre et même alcaline (l'alcali étant l'ammoniaque), tandis que, d'après M. Rosenstiehl, l'intervention d'un acide est nécessaire pour étherifier et recolorer la solution de la fuchsine acide dans la soude.

Lorsqu'on évapore à siccité la liqueur rouge, préparée en faisant agir le sel ammoniac sur cette solution, on obtient une poudre d'un vert mordoré qui, si le sel ammoniac a été employé dans de justes proportions, ne renfermera que du chlorure de sodium et le corps



Cette nouvelle fuchsine acide se dissout dans l'eau avec la nuance et l'intensité de la fuchsine acide commerciale dont elle provient. Vis-à-vis des agents chimiques, elle présente les mêmes caractères. La soude caustique et l'ammoniaque la décolorent. Traitée par le carbonate de soude, elle se décolore complètement à chaud, avec dégagement d'acide carbonique.

Cette dernière expérience constitue une démonstration supplémentaire du remplacement de OH par ONa dans la molécule.

Les autres matières colorantes sulfonées du même type se comportent d'une manière analogue à la fuchsine acide.

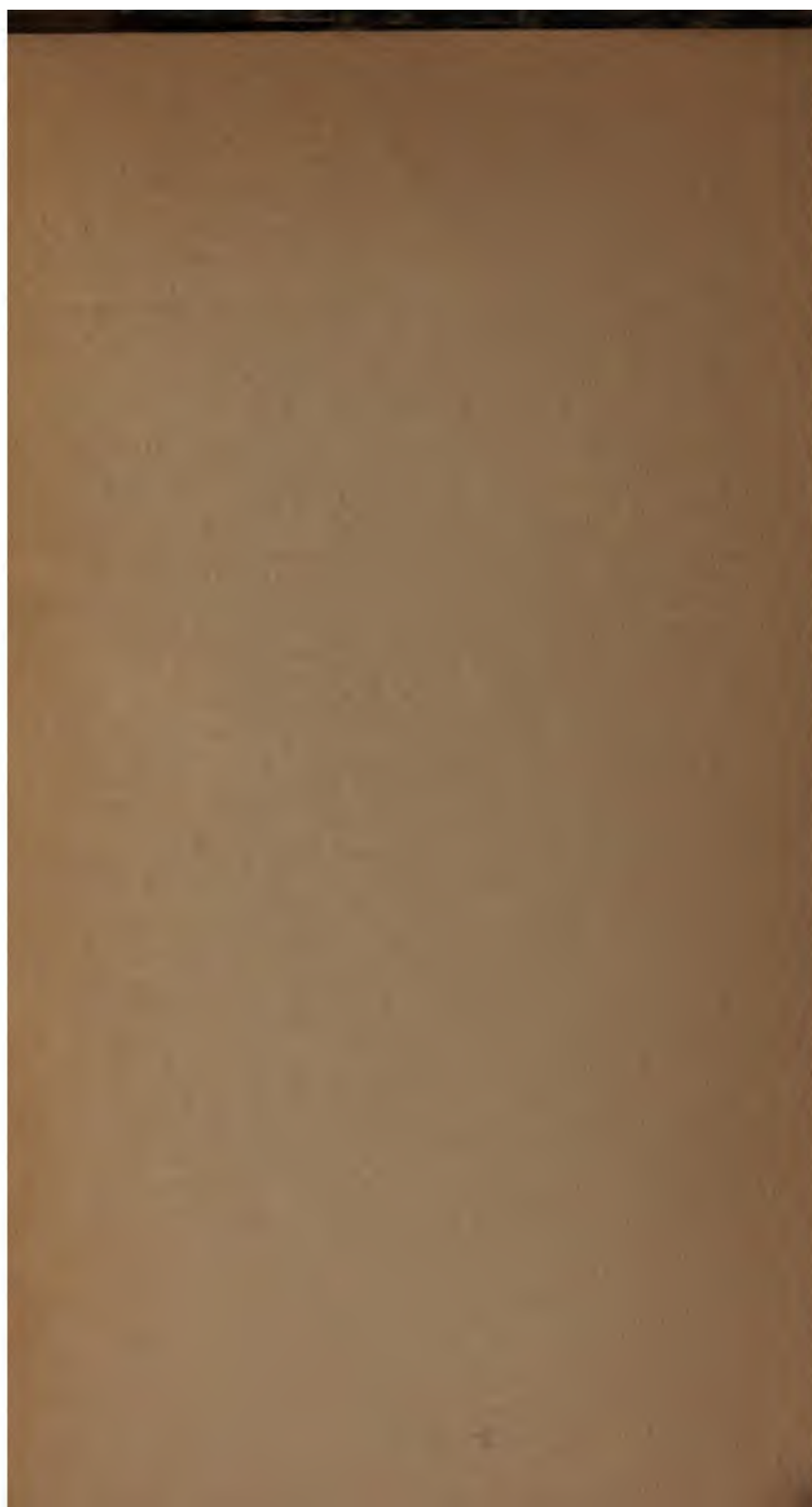
De ces faits, je tirerai les conclusions suivantes :

1° Les sels alcalins des diamido- et triamidotriphénylcarbinols sulfonés représentent, à l'état de pureté, les matières colorantes qu'on peut désigner sous le nom générique de *fuchsines acides*.

2° Les groupements $(\text{C}^6\text{H}^3.\text{SO}^3\text{Na}.\text{AzR}^2)$ y sont électro-positifs : l'OH, relié directement au carbone méthanique, est de nature acide et susceptible d'échanger son atome d'hydrogène contre un atome de sodium, en présence de la soude caustique ou du carbonate de soude.

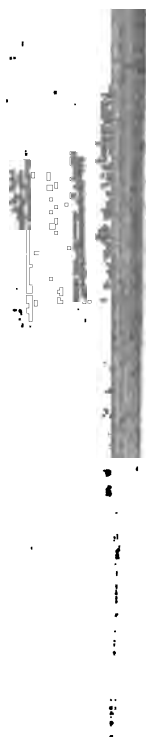
Les produits de cette substitution sont incolores.

(Laboratoire de M. Schützenberger, au Collège de France.)



- Page 110, ligne 1. — *Au lieu de* : a , *lire* : x .
- Page 120, ligne 15 en montant. — *Au lieu de* : Co^2O^3 , *lire* : Co^3O^3 .
- Page 212, ligne 26. — *Au lieu de* : faire, *lire* : laver.
- Page 216, ligne 3 en montant. — *Au lieu de* : était, *lire* : étant.
— ligne dernière (2^e formule). — Il faut une double liaison entre le carbone et l'azote.
- Page 217, ligne 4 (1^{re} formule) et ligne 11 (2^e membre). — Il faut une double liaison entre le carbone et l'azote.
- Page 310, ligne 17. — *Au lieu de* : employer, *lire* : employait.
- Page 320, ligne 12 en montant. — *Au lieu de* : KUTISCH, *lire* : KULISCH.
- Page 324, ligne 1. — *Au lieu de* : SEL, *lire* : SELS.
- Page 400, ligne 7. — *Au lieu de* : seau, *lire* : seau.
- Page 411, ligne 2 du texte. — *Au lieu de* : VISLICENUS, *lire* : WISLICENUS.
- Page 415, ligne 16. — *Au lieu de* : hexamepantolal, *lire* : hexanepentolal.
- Page 513, ligne 21. — *Au lieu de* : effets, *lire* : essais.
— ligne 26. — *Au lieu de* : Muenche, *lire* : Muencke.
- Page 520, ligne 25. — *Après* : VORTMANN, *ajouter* : (*Mon. f. Ch.*, t. 14, p. 536-552).
- Page 602, lignes 9 et 10 en montant. — *Au lieu de* : azothydrate d'ammoniaque, *lire* : azoture de potassium.
- Page 602, ligne dernière. — *Au lieu de* : azothydrate, *lire* : azoture.
- Page 603, ligne 5. — *Au lieu de* : azothydrate, *lire* : azoture.
— ligne 7. — *Au lieu de* : bioxyde, *lire* : protoxyde.
- Page 851, ligne 15 en montant. — *Au lieu de* : catode, *lire* : cathode.
- Page 946, ligne 13. — *Au lieu de* : à, *lire* : de.
- Page 949, ligne 5. — *Au lieu de* : avec, *lire* : par.
— ligne 6 en montant. — *Au lieu de* : Verwandtschaft, *lire* : Verwandtschaft.
- Page 950, ligne 15 en montant. — *Au lieu de* : électrolique, *lire* : électrolytique.
- Page 1025, ligne 8 en montant. — *Au lieu de* : Witwatersranat, *lire* : Witwaterstrand.
- Page 1060, ligne 17 en montant. — *Au lieu de* : fluorures, *lire* : sels doubles.
- Page 1061, ligne 12. — *Au lieu de* : séparation, *lire* : évaporation.
- Page 1062, ligne 4 en montant. — *Au lieu de* : fluorine, *lire* : porcelaine.
- Page 1063, ligne 11 en montant. — *Après* : augmenter, *ajouter* : avec.
- Page 1064, ligne 11. — *Au lieu de* : Blossam, *lire* : Bloxam.
— ligne 17. — *Au lieu de* : blanc, *lire* : bleu.
- Page 1065, ligne 22. — *Au lieu de* : arséniate, *lire* : arsénite.
- Page 1144, ligne 27. — *Au lieu de* : D. B., *lire* : L. B.
- Page 1145, ligne 7. — *Au lieu de* : $\text{AzH}^2\text{SO}^3\text{Ag}$, *lire* : $\text{AzH}^2\text{SO}^2\text{Ag}$.
- Page 1150, ligne 22. — Échanger la virgule et le point-et-virgule.
- Page 1156, ligne 13. — *Au lieu de* : SCHONE, *lire* : SCHÖNE.
- Page 1158, ligne 8. — *Au lieu de* : ZAWATKIEWICZ, *lire* : ZAWALLKIEWICZ.
- Page 1281, ligne 7 en montant. — *Au lieu de* : GOTTIG, *lire* : GÖTTIG.





CHEMISTRY

Swain Library of Chemistry
and Chemical Engineering

540.6

P232

1894!

